

---

# Untersuchung der Struktur flüssiger Grenz- und Oberflächen mittels Röntgenstreuung

---

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades der  
Naturwissenschaften  
des Fachbereichs Physik  
der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von

Lars Böwer

12. November 2010



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Röntgenstreuung an Materie</b>	<b>5</b>
2.1	Grundlagen der Röntgenstreuung . . . . .	5
2.2	Reflektivität einer glatten Oberfläche . . . . .	6
2.3	Reflektivität bei Mehrschichtsystemen . . . . .	10
2.4	Reflektivität rauer Grenzflächen . . . . .	12
2.5	Das Effektive Dichte Modell . . . . .	15
2.6	Kinematische Näherung . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Struktur flüssiger Oberflächen und Hydratbildung</b>	<b>19</b>
3.1	Struktur flüssiger Oberflächen . . . . .	19
3.1.1	Adsorption . . . . .	19
3.1.2	Kapillarwellenmodell . . . . .	21
3.1.3	Rauheit dünner flüssiger Filme . . . . .	23
3.1.4	Reflektivität einer flüssigen Oberfläche . . . . .	24
3.2	Hydratbildung . . . . .	25
3.2.1	Struktur und Stabilität von Hydraten . . . . .	25
3.2.2	Modelle zur Bildung von Hydraten . . . . .	27
<b>4</b>	<b>Experimenteller Aufbau</b>	<b>31</b>
4.1	Die Probenzellen . . . . .	31
4.1.1	Die Probenzelle für die Adsorptionsmessungen . . . . .	31
4.1.2	Die Hochdruck-Probenzelle für die Hydratmessungen . . . . .	33
4.2	Die Messplätze . . . . .	33
4.2.1	Labordiffraktometer D8 . . . . .	33
4.2.2	Beamline BW1 an DORIS3 am HASYLAB . . . . .	36
4.2.3	Beamline ID15A an der ESRF . . . . .	36
4.3	Verwendete Substanzen . . . . .	39
4.4	Durchführung und Auswertung der Messungen . . . . .	41
<b>5</b>	<b>Hydratbildung an Grenzflächen</b>	<b>43</b>
5.1	Messungen zur Hydratbildung an Grenzflächen . . . . .	44
5.1.1	Die Wasser - Alkan Grenzfläche . . . . .	44
5.1.2	Die Wasser - Xenon Grenzfläche . . . . .	47
5.1.3	Die Wasser - Cyclohexan Grenzfläche . . . . .	51
5.2	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	54

<b>6</b>	<b>Gasadsorption auf Flüssigkeiten</b>	<b>55</b>
6.1	Messungen zur Gasadsorption auf Flüssigkeiten . . . . .	56
6.1.1	Wasser - Isobutan . . . . .	58
6.1.2	Wasser/Ethanol - Isobutan . . . . .	66
6.1.3	Wasser/THF - Isobutan . . . . .	74
6.2	Zusammenfassung und Diskussion . . . . .	80
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>83</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Über 70% der Erdoberfläche sind mit Wasser bedeckt. Daraus ergibt sich eine große natürliche Wasser-Gas Grenzfläche, an der ständig eine Vielzahl biologischer, chemischer und physikalischer Prozesse stattfinden. Beispielsweise wird über diese Grenzfläche das Wasser mit lebenswichtigem Sauerstoff versorgt, ebenso gelangt über diese Grenzfläche auch durch Menschen produziertes Kohlenstoffdioxid aus der Atmosphäre ins Wasser.

Betrachtet man diese flüssige Oberfläche ohne den Einfluss von mechanischen Störungen wie Wind, erscheint sie vollkommen glatt. Auf mikroskopischer Ebene ist dieser Eindruck jedoch nicht zutreffend. Die Struktur jeder flüssigen Oberfläche wird auf mikroskopischer Ebene durch thermisch induzierte Kapillarwellen mit Wellenlängen unterhalb einiger Zentimeter bestimmt [9]. Es treten auf diesen Längenskalen eine Vielzahl von Prozessen auf, beispielsweise die Adsorption von Gasmolekülen auf der Oberfläche. Hierbei bildet sich zunächst nur ein molekular dünner Film. Bei genügend großem Stoffmengenangebot findet sich jedoch eine flüssige Phase auf der Oberfläche. Diese kann, abhängig von den beteiligten Substanzen, die Oberfläche entweder komplett benetzen oder Inseln auf ihr bilden. Durch Veränderungen des Systems, beispielsweise durch Änderung der Temperatur, kann ein Übergang von einem Benetzungszustand in den anderen erfolgen. Bei der Untersuchung der Benetzungsübergänge von Alkanen auf Wasser wurde ein weiterer Zustand beobachtet, welcher als „frustrated complete wetting“ bezeichnet wurde [3, 6]. Systeme aus Wasser und Alkanen sind somit ein interessantes Studienobjekt, um fundamentale physikalische Phänomene wie intermolekulare Kräfte zwischen Substrat und Adsorbat oder Benetzungsübergänge zu untersuchen. Zudem sind die Grenzflächen zwischen Ölen und Wasser auch von Bedeutung für viele technische Anwendungen, beispielsweise bei Emulsionen in der Nahrungsmitteltechnologie, der Pharmazie, der Petrochemie oder der Kosmetik. Bei der Reinigung von mit Öl verschmutzten Materialien spielen intermolekulare Kräfte ebenso eine Rolle wie bei der Erdölgewinnung [4]. Eine aktuelle Anwendung der Grenzflächeneigenschaften von Wasser und Öl sind Flüssiglinsen [41], bei denen ein Öltropfen in Wasser als Linse dient. Die Brennweite wird hierbei durch eine Änderung des Kontaktwinkels über ein elektrisches Feld geregelt.

Alle diese Prozesse finden auf Längenskalen im Bereich einiger Angström und an Grenzflächen statt. Als Messmethode zur Untersuchung solcher Prozesse bietet sich somit die Röntgenreflektivität an, da sie Auflösungen in diesem Längenskalenbereich bietet und dazu grenzflächensensitiv ist.

Im Rahmen dieser Arbeit soll sowohl die Struktur eines flüssigen Filmes, als auch das Adsorptionsverhalten eines Alkans auf Wasser untersucht werden. Dazu wurde Isobutan Alkan gewählt. Dieses weist einen guten Elektronendichtekontrast zum Wasser auf, womit sich dieses System für Röntgenreflektivitätsuntersuchungen anbietet. Zudem besitzt Isobutan einen niedrigen Kondensationsdruck bei Raumtemperatur und lässt sich damit leicht unter Laborbedingungen verflüssigen.

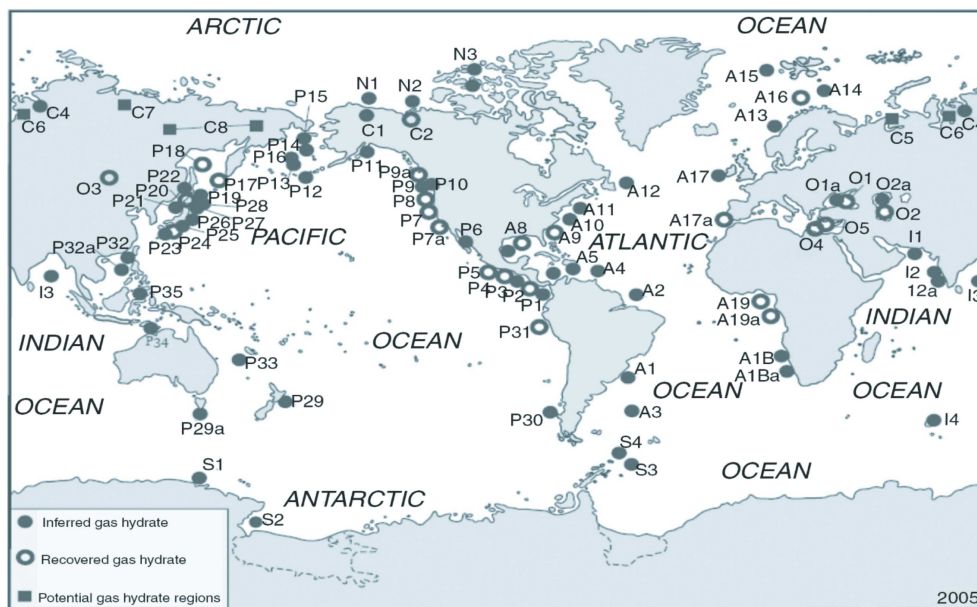


Abbildung 1.1: Die natürlichen Gashydratvorkommen auf der Erde [40].

Neben der Adsorption auf Wasser soll auch die Adsorption auf Substraten mit unterschiedlichen Oberflächenspannungen untersucht werden, da hierbei ein Benetzungsübergang von partieller zu vollständiger Benetzung induziert werden kann. Hierzu wurden verschiedene Mischungen aus Wasser und Ethanol, sowie aus Wasser und Tetrahydrofuran (THF) verwendet. Sowohl Ethanol als auch THF haben eine im Vergleich zu Wasser niedrige Oberflächenspannung und ermöglichen so in der Mischung mit Wasser die Variation der Oberflächenspannung des Substrates in einem großen Bereich. Zudem sind sie beide gut mit Wasser mischbar.

Neben der Struktur dünner flüssiger Filme soll im Rahmen dieser Arbeit mit der Hydratbildung ein weiterer Prozess untersucht werden, der an Wasser-Gas Grenzflächen stattfindet. Dieser Bereich steht vor allem aus technischer Sicht in der letzten Zeit im Fokus des Interesses. Hydrate sind Käfigstrukturen aus Wasser und Gastmolekülen. Sie treten überall dort auf, wo niedrige

Temperaturen und hohe Drücke die Hydratstabilität ermöglichen. In der Natur sind solche Bedingungen beispielsweise in den Permafrostregionen Sibiriens oder Alaskas erfüllt, wo große Mengen Methan in Hydrat eingelagert sind. In Tiefseeregionen sind ebenfalls die Bedingungen für Hydratbildung gegeben, so dass sich auch hier große Mengen an Methanhydrat finden. Abbildung 1.1 zeigt eine Karte, auf der die bekannten natürlichen Gashydratvorkommen der Erde eingezeichnet sind.

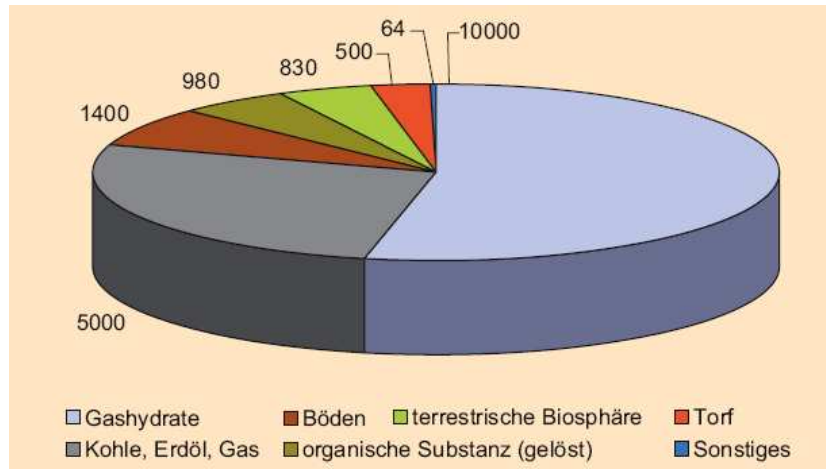


Abbildung 1.2: Vorhergesagte Kohlenstoffmengen in Milliarden Tonnen verteilt in natürlichen Vorkommen [72].

Da diese natürlichen Hydrate einen enormen Vorrat an freier Energie darstellen (siehe Abbildung 1.2), ist ein aktueller Aspekt der angewandten Forschung, diese Energie verfügbar zu machen. Hierbei wird beispielsweise erwogen, das Methan im Hydrat durch Kohlenstoffdioxid aus der Atmosphäre zu verdrängen und das dadurch freiwerdende Methan aufzufangen [72]. Im Gegenzug muss ein unkontrolliertes Freiwerden der in natürlichen Hydraten eingeschlossenen Treibhausgase, beispielsweise durch ein Auftauen der Permafrostregionen, vermieden werden.

Hydrate sind jedoch nicht nur durch ihre natürlichen Vorkommen von großem Interesse, mit ihnen lassen sich auch technische Anwendungen realisieren. Neben der bereits erwähnten Einlagerung von Kohlenstoffdioxid in Hydratstrukturen bieten Hydrate eine effiziente Möglichkeit der Wasserstoffspeicherung [40, 44]. So bildet sich beispielsweise ein Bi-Hydrat aus THF und Wasserstoff bereits ab einem Druck von  $p = 50$  bar und ermöglicht so, verglichen mit herkömmlichen Methoden, eine ungefährliche Art des Transportes von Wasserstoff [14].

In vielen Fällen ist die Bildung von Hydraten jedoch auch ein unerwünschter Effekt. In Pipelines, durch die Gase transportiert werden, bilden sich mit dem im Gas enthaltenen Restwasser Hydrate, da der Transport bei hohen Drücken stattfindet [77]. Mit ihrer eisähnlichen Konsistenz verstopfen diese Hydrate allmählich die Pipelines und machen sie sehr wartungsintensiv. Während der

Ölkatastrophe im Golf von Mexiko nach der Explosion der Bohrinself Deepwater Horizon waren Hydrate in den Medien präsent. Der Versuch, das aus dem Bohrloch ausströmende Öl mit einer großen übergestülpten Metallglocke aufzufangen und durch Rohre zu Transportschiffen zu leiten, scheiterte, weil sich die Rohre in der Tiefsee mit Hydraten zusetzten [52].

Das Verständnis der Bildung von Hydraten ist somit von großer Relevanz, auf der einen Seite um Hydrat kontrolliert bilden zu können, auf der anderen Seite um Hydratbildung kontrolliert verhindern zu können. Im Rahmen dieser Arbeit soll die Bildung von Hydraten an Grenzflächen am Beispiel unterschiedlicher Gastmoleküle untersucht werden. Zum einen wurden Systeme gewählt, die auf sehr langen Zeitskalen Hydrate bilden, in diesem Fall sind dies Isobutan und Propan. Zum anderen wurden Systeme untersucht, die auf sehr kurzen Zeitskalen Hydrate bilden, hier wurden Xenon und Cyclohexan gewählt. Da die Hydratbildung auf der Längenskala einiger Angström und vor allem an Grenzflächen stattfindet, ist die Röntgenreflektivität auch hier eine sinnvolle Analyseverfahren.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: Zunächst wird im Anschluss an diese Einleitung in Kapitel 2 auf die Theorie der Röntgenstreuung an Materie im Allgemeinen eingegangen. Besonderes Augenmerk wird dort auf die Betrachtung der Röntgenreflektivitäten an Grenzflächen gelegt.

Im darauf folgenden Kapitel wird näher auf die Struktur flüssiger Oberflächen eingegangen. Das Kapillarwellenmodell wird erläutert, ebenso wie die Adsorption von Gasen auf flüssigen Oberflächen. Der zweite Teil dieses Kapitels gibt einen Überblick über die Stabilität und theoretische Bildungsmodelle von Hydraten.

In Kapitel 4 wird der experimentelle Aufbau für die Messungen beschrieben. Hierzu gehört ein Überblick über die verwendeten Messplätze, sowie eine Vorstellung der genutzten Probenzellen. Es findet sich hier ebenfalls ein Überblick über die verwendeten Probenmaterialien sowie einige ihrer relevanten physikalischen Eigenschaften.

In den nächsten Kapiteln werden die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen vorgestellt und diskutiert. Zunächst wird in Kapitel 5 auf die Hydratbildung an Grenzflächen eingegangen, die Messungen an den verschiedenen Systemen werden dargestellt und im Anschluss in ihrer Gesamtheit diskutiert.

In Kapitel 6 werden die Ergebnisse der Messungen zur Adsorption von Isobutan auf Flüssigkeiten vorgestellt und diskutiert.

Abschließend enthält Kapitel 7 eine Zusammenfassung aller im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen und deren Ergebnisse.



# Kapitel 2

## Röntgenstreuung an Materie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Grenz- und Oberflächen flüssiger Medien untersucht. Die dabei betrachteten Strukturen befinden sich auf einer Längenskala im Bereich einiger Angström ( $1 \text{ \AA} \equiv 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ). Damit sind Röntgenstreuexperimente mit Wellenlängen dieser Größenordnung adäquate Methoden, Zugang zu diesem Bereich zu bekommen. Insbesondere Reflektivitätsmessungen bieten sich zur Untersuchung von Grenz- und Oberflächen an, da man damit besonders sensitiv auf Grenzflächenprozesse ist.

Um einen Zusammenhang zwischen den Messdaten und physikalischen Größen herzustellen, wird zunächst der theoretische Hintergrund der Röntgenreflektivität dargelegt.

### 2.1 Grundlagen der Röntgenstreuung

Eine ebene elektromagnetische Welle wird beschrieben durch

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_0 e^{i\vec{k}\vec{r}}, \quad (2.1)$$

mit der Amplitude  $\vec{E}_0$ , dem Wellenvektor  $\vec{k}$  mit  $k = |\vec{k}| = 2\pi/\lambda$  und dem Ortsvektor  $\vec{r}$ . Trifft diese Welle aus dem Vakuum auf ein Medium mit dem materialabhängigen Brechungsindex  $n \neq 1$ , so breitet sie sich gemäß der Helmholtzgleichung

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}) + k^2 n^2(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}) = 0 \quad (2.2)$$

aus.

Eine Beschreibung des Brechungsindex  $n$  kann unter der Annahme erfolgen, dass die  $N$  Atome im Einheitsvolumen des durchdrungenen Materials als harmonische Oszillatoren mit den jeweiligen Resonanzfrequenzen  $\omega_j$  angesehen werden. In diesem Fall stellt sich der Brechungsindex dar als Funktion der Frequenz  $\omega$  der einfallenden Strahlung [81]

$$n^2(\vec{r}) = 1 + \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \sum_{j=1}^N \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - 2i\omega\eta_j}. \quad (2.3)$$

$e$  und  $m$  bezeichnen hier die Ladung bzw. Masse eines Elektrons,  $\eta_j$  Dämpfungsfaktoren und  $f_j$  erzwungene Oszillatorstärken der Elektronen des jeweiligen Atoms.

Für Röntgenstrahlung ist  $\omega > \omega_j$  und Gleichung 2.3 vereinfacht sich im Falle homogener Medien und energetisch entfernt von Absorptionskanten<sup>1</sup> zu [2]

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (2.4)$$

mit dem Dispersionsterm

$$\delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho \quad (2.5)$$

und der Absorption

$$\beta = \frac{\lambda}{4\pi} \mu . \quad (2.6)$$

Hierbei ist  $\lambda$  die Wellenlänge der eingestrahlten Röntgenstrahlung,  $r_e$  der klassische Elektronenradius ( $r_e = 2,814 \cdot 10^{-5} \text{Å}$ ),  $\rho$  ist die Elektronendichte und  $\mu$  der lineare Absorptionskoeffizient des bestrahlten Materials.

## 2.2 Reflektivität einer glatten Oberfläche

Die Geometrie eines Reflektionsexperiments ist in Abbildung 2.1 skizziert. Eine eingestrahlte Welle mit dem Wellenvektor  $\vec{k}_i$  (schwarz) trifft unter dem Winkel  $\alpha_i$  auf ein Medium. Sie wird zum Teil spekulär reflektiert (grün,  $\vec{k}_f$ ), dabei gilt  $\alpha_f = \alpha_i$ . Ein anderer Teil der Welle wird unter dem Winkel  $\alpha_t$  transmittiert und dringt in das Medium ein (blau,  $\vec{k}_t$ ). Auch unter Winkeln  $\alpha_f \neq \alpha_i$  sowie außerhalb der Reflektionsebene, die durch die Winkel  $\alpha_i$  und  $\alpha_f$  aufgespannt wird, lässt sich ein Teil der gestreuten Welle detektieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wird nur die spekuläre Streuung betrachtet, weshalb auf die nicht-spekuläre Streuung nicht weiter eingegangen wird.

Aus dem Wellenvektor  $\vec{k}_i$  der eingestrahlten und dem Wellenvektor  $\vec{k}_f$  der gestreuten Welle ergibt sich der Wellenvektorübertrag  $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ . Wird nur in der Reflektionsebene und unter der Bedingung  $\alpha_i = \alpha_f$  gemessen, findet man lediglich Wellenvektorüberträge in z-Richtung. Es gilt dann  $q_x = q_y = 0$  und

$$q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \alpha_i . \quad (2.7)$$

Die Röntgenreflektivitätsmessung liefert also nur Aussagen über die lateral gemittelte Elektronendichteverteilung der untersuchten Probe senkrecht zur Oberfläche.

Der Winkel  $\alpha_t$ , unter dem die Welle in dem Material transmittiert wird, lässt sich aus dem Snellius'schen Gesetz ableiten zu

$$\alpha_t = \sqrt{\alpha_i^2 - \alpha_c^2 + 2i\beta} . \quad (2.8)$$

---

<sup>1</sup>An einer sogenannten Absorptionskante nimmt die Absorption des Mediums sprunghaft zu. An dieser Stelle entspricht die Energie der eingestrahlten Strahlung genau der Anregungsenergie eines Elektrons innerhalb des Mediums.

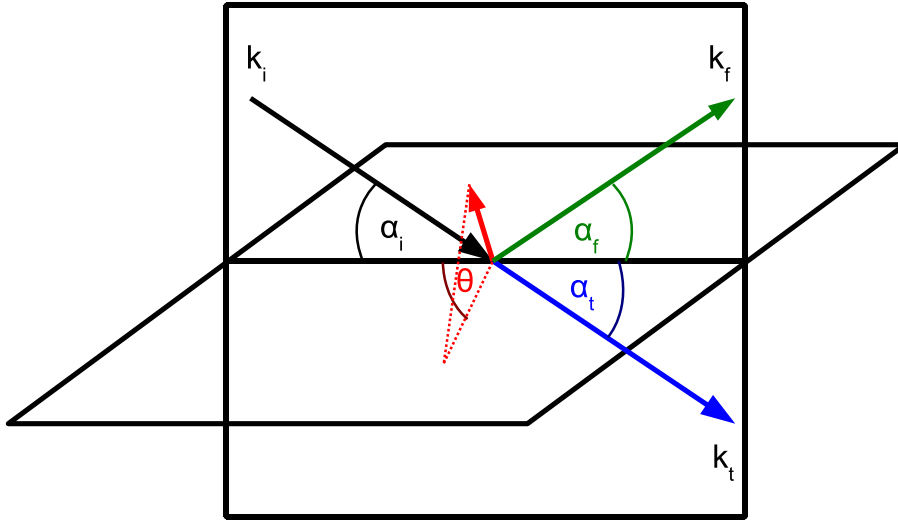


Abbildung 2.1: Geometrie in einem Reflektionsexperiment. Eine einfallende Welle (schwarz) trifft unter dem Winkel  $\alpha_i$  auf eine Oberfläche und wird gestreut. Dabei tritt neben der spekularen Reflexion (grün) mit  $\alpha_i = \alpha_f$  auch Transmission (blau) unter dem Winkel  $\alpha_t$  in das Medium auf. Zusätzlich finden sich nicht spekulare Streuanteile in und außerhalb der Reflektionsebene (rot).

Hierbei ist  $\alpha_c$  der kritische Winkel der Totalreflektion, der im Folgenden definiert wird. Die wellenlängenabhängige Eindringtiefe  $\Lambda$  ergibt sich zu [81]

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\sqrt{2\pi}} \left( \sqrt{(\alpha_i^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_i^2 - \alpha_c^2) \right)^{-1/2}. \quad (2.9)$$

Abbildung 2.2 zeigt den Verlauf der Eindringtiefe einer Welle mit der Wellenlänge  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$  in Wasser in Abhängigkeit des auf den kritischen Winkel  $\alpha_c$  normierten Einfallswinkels  $\alpha_i$ . Es zeigt sich, dass die Eindringtiefe am kritischen Winkel stark zunimmt. Im Grenzfall  $\alpha_i \rightarrow 0$  erhält man für die minimale Eindringtiefe den Ausdruck  $\Lambda_0 = \lambda/2\pi\alpha_c = (\sqrt{4\pi r_e \rho})^{-1}$ , sie ist also nicht von der Wellenlänge der Strahlung, sondern nur vom bestrahlten Material abhängig. Für den Grenzfall des senkrechten Einfalls ( $\alpha_i = 90^\circ$ ) ergibt sich als maximale Eindringtiefe  $\Lambda_{\max} = \lambda/4\beta$ . Bei dem hier gewählten Beispiel erhält man eine maximale Eindringtiefe von  $\Lambda_{\max} = 3.16 \cdot 10^{-7} \text{ m}$ , diese ist als gestrichelte Linie in Abbildung 2.2 gezeichnet.

Im Wellenlängenbereich von Röntgenstrahlung ist der Dispersionsterm  $\delta$  immer positiv. Unter Anwendung des Snellius'schen Brechungsgesetzes führt dies zu einem kritischen Winkel  $\alpha_c$  der Totalreflektion, unter dem die einfallende Welle vollständig reflektiert wird :

$$\alpha_c \approx \sqrt{2\delta} = \lambda \sqrt{\frac{r_e \rho}{\pi}}. \quad (2.10)$$

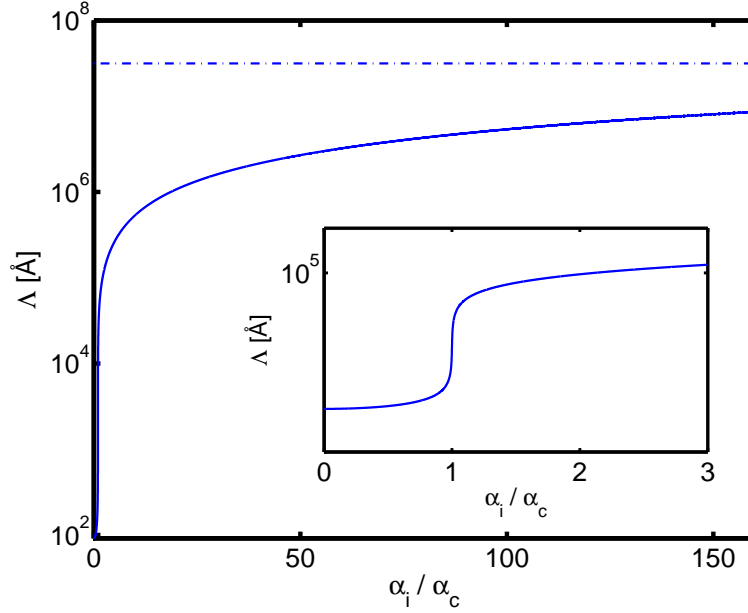


Abbildung 2.2: Eindringtiefe  $\Lambda$  einer Welle mit  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$  in Wasser in Abhängigkeit des auf den kritischen Winkel  $\alpha_c$  normierten Einfallswinkels  $\alpha_i$  (durchgezogene Linie). Die gestrichelte Linie zeigt den Wert der maximalen Eindringtiefe  $\Lambda_{\max}$ . Im Inset ist der Bereich um den kritischen Winkel  $\alpha_c$  dargestellt.

Geringe Verluste durch Absorption werden hierbei vernachlässigt. Für beliebige Einfallswinkel  $\alpha_i$  lässt sich die Intensität der reflektierten Strahlung (die Reflektivität) mit Hilfe der Fresnelschen Formeln berechnen. Man erhält für die komplexen Reflektions- und Transmissionskoeffizienten [7]

$$r = \frac{k_{i,z} - k_{t,z}}{k_{i,z} + k_{t,z}} \quad (2.11)$$

und

$$t = \frac{2k_{i,z}}{k_{i,z} + k_{t,z}}, \quad (2.12)$$

mit den z-Komponenten der Wellenvektoren der einfallenden und transmittierten Welle  $k_{i,z} = k \sin \alpha_i$  und  $k_{t,z} = nk \sin \alpha_t = k(n^2 - \cos^2 \alpha_i)^{1/2}$ . Diese Darstellung gilt für s-polarisierte Wellen, im Falle p-polarisierter Wellen erhält man

$$r_p = \frac{n^2 k_{i,z} - k_{t,z}}{n^2 k_{i,z} + k_{t,z}} \quad (2.13)$$

und

$$t_p = \frac{2k_{i,z}}{n^2 k_{i,z} + k_{t,z}}. \quad (2.14)$$

Da der Brechungsindex  $n$  im Falle von Strahlung im hier betrachteten Wellenlängenbereich nahezu eins ist, besteht praktisch kein Unterschied zwischen

den Reflektions- bzw. Transmissionskoeffizienten für s- bzw. p-polarisierte Wellen. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden daher nur noch die Formeln 2.11 und 2.12 verwendet.

Die Intensitäten der reflektierten bzw. transmittierten Wellen ergeben sich somit zu

$$R_F = |r|^2 = \left| \frac{k_{i,z} - k_{t,z}}{k_{i,z} + k_{t,z}} \right|^2 \quad (2.15)$$

bzw.

$$T_F = |t|^2 = \left| \frac{2k_{i,z}}{k_{i,z} + k_{t,z}} \right|^2. \quad (2.16)$$

Der Index  $F$  verdeutlicht, dass es sich um die Fresnelreflektivität bzw. -transmission handelt.

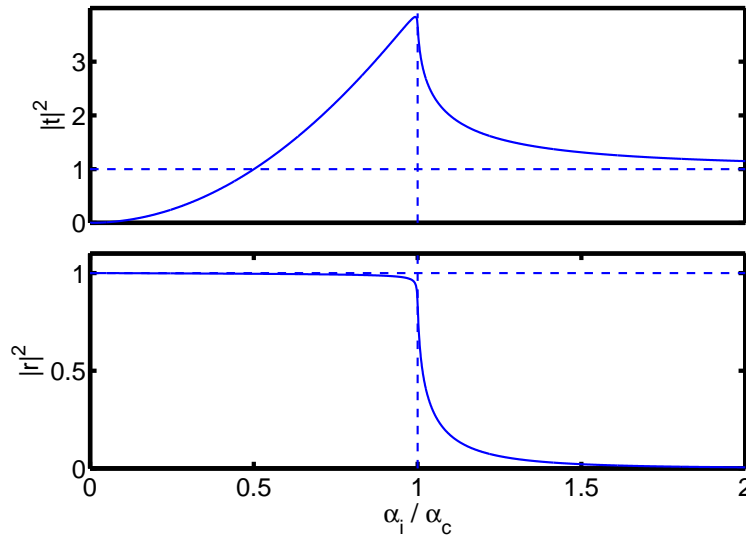


Abbildung 2.3: Obere Abbildung: Fresneltransmission einer Vakuum/Wasser-Grenzfläche in Abhängigkeit des auf den kritischen Winkel normierten Einfallswinkels  $\alpha_i$ . Untere Abbildung: Fresnelreflektivität einer Vakuum/Wasser-Grenzfläche.

Abbildung 2.3 zeigt den Verlauf der Fresnelreflektivität  $R_F = |r|^2$  und Fresneltransmission  $T_F = |t|^2$  für Wellen, die auf Materie treffen. Im Falle der Transmission (obere Abbildung) zeigt sich ein Maximum am kritischen Winkel, bei der Reflektivität (untere Abbildung) zeigt sich bei Einfallswinkeln unterhalb des kritischen Winkels Totalreflektion. Oberhalb des kritischen Winkels fällt die Intensität rasch ab. Deshalb werden Reflektivitäten üblicherweise auf einer logarithmischen Skala dargestellt.

Eine gute Näherung der Fresnelreflektivität für große Einfallswinkel ist [9]

$$R_F \approx \left( \frac{\alpha_c}{2\alpha_i} \right)^4. \quad (2.17)$$

Ein Vergleich dieser Näherung mit Formel 2.15 für die Fresnelreflektivität ist in Abbildung 2.4 zu sehen. Es zeigt sich, dass die Näherung für Einfallswinkel  $\alpha_i > 3\alpha_c$  gute Ergebnisse liefert. Jedoch kann der Bereich in der Nähe des kritischen Winkels hiermit nicht modelliert werden.

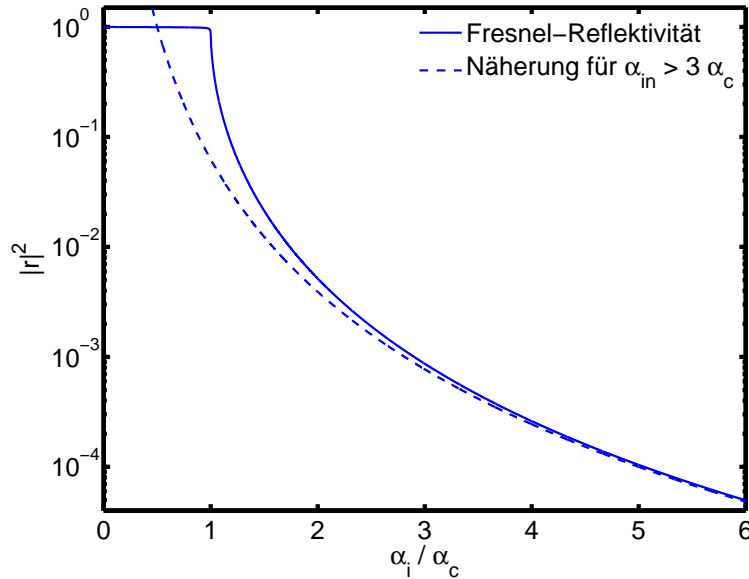


Abbildung 2.4: Vergleich der Näherung  $R_F \approx (\frac{\alpha_c}{2\alpha_i})^4$  mit der Fresnel-Reflektivität einer Wasseroberfläche.

## 2.3 Reflektivität bei Mehrschichtsystemen

Bisher wurde lediglich auf die Reflektivität einer ideal glatten Oberfläche eines einzigen Mediums eingegangen. In der Realität bestehen viele Systeme jedoch aus mehreren Schichten, deren einzelne Grenzflächen jeweils einen Beitrag zur Gesamtreflektivität des Systems liefern.

Insbesondere kommt es zu Interferenz der an den einzelnen Grenzflächen reflektierten Wellen, wodurch die Reflektivität des Gesamtsystems von Oszillationen, den sogenannten „Kiessig-Oszillationen“ [35], überlagert ist. Abbildung 2.5 zeigt die berechneten Reflektivitäten einer 200 Å und einer 20 Å dicken Isobutan-Schicht auf Wasser. Deutlich sind die Oszillationen zu erkennen, aus deren Periode  $\Delta q_z$  sich die Schichtdicke mittels  $d = \frac{2\pi}{\Delta q_z} \approx \frac{\lambda}{2\Delta\alpha_i}$  bestimmen lässt.

Zur mathematischen Beschreibung eines Mehrschichtsystems bietet es sich an, ein System durch  $N + 1$  Schichten zu beschreiben. Hierbei bezeichnet die Schicht  $N + 1$  das Substrat, welches so dick angenommen wird, dass von der unteren Substratgrenze kein Beitrag zur Reflektivität des Gesamtsystems geliefert wird ( $R_{N+1} = 0$ ). Abbildung 2.6 zeigt ein solches System mit den

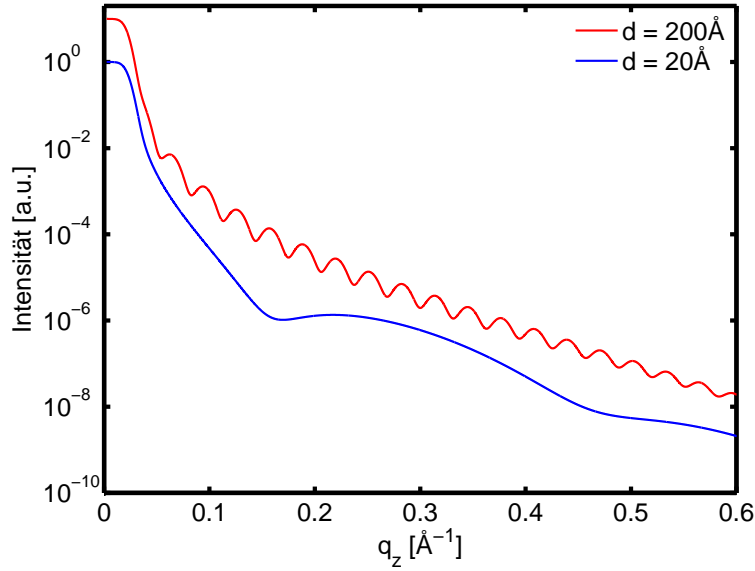


Abbildung 2.5: Berechnete Reflektivitäten zweier unterschiedlich dicker Isobutan-Schichten auf Wasser. Zur besseren Darstellung ist eine Kurve in der Intensität verschoben.

einzelnen Schichtdicken  $d_j = z_{j-1} - z_j$  und den zugehörigen Brechungsindizes  $n_j = 1 - \delta_j + i\beta_j$ .  $R_j$  bzw.  $T_j$  sind die Reflektivität bzw. Transmission in der jeweiligen Schicht. In der Schicht 1 wird letztendlich die Intensität  $I$  der reflektierten Welle als  $I = |R_1|^2$  gemessen. Diese lässt sich rekursiv mit dem sogenannten „Parratt-Algorithmus“ [55] berechnen.

$X_{j+1}$  sei das Verhältnis von Reflektivität  $R_{j+1}$  und Transmission  $T_{j+1}$  in der Schicht  $j + 1$ . Dann lässt sich für die darüberliegende Schicht das Verhältnis  $X_j$  berechnen zu

$$X_j = \frac{R_j}{T_j} = e^{-2ik_{z,j}z_j} \frac{r_{j,j+1} + X_{j+1}e^{2ik_{z,j+1}z_j}}{1 + r_{j,j+1} + X_{j+1}e^{2ik_{z,j+1}z_j}} , \quad (2.18)$$

mit den entsprechenden Fresnel-Koeffizienten

$$r_{j,j+1} = \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{k_{z,j} + k_{z,j+1}} . \quad (2.19)$$

Als Start der Rekursion lässt sich  $R_{N+1} = X_{N+1} = 0$  festlegen, und die Amplituden  $R_{j+1}$  der reflektierten und  $T_{j+1}$  der transmittierten Wellen innerhalb der Schicht  $j+1$  ergeben sich zu

$$R_{j+1} = \frac{1}{t_{j+1,j}} (T_j r_{j+1,j} e^{-i(k_{z,j+1} + k_{z,j})z_j} + R_j e^{-i(k_{z,j+1} - k_{z,j})z_j}) , \quad (2.20)$$

bzw.

$$T_{j+1} = \frac{1}{t_{j+1,j}} (T_j e^{i(k_{z,j+1} - k_{z,j})z_j} + R_j r_{j+1,j} e^{i(k_{z,j+1} + k_{z,j})z_j}) \quad (2.21)$$

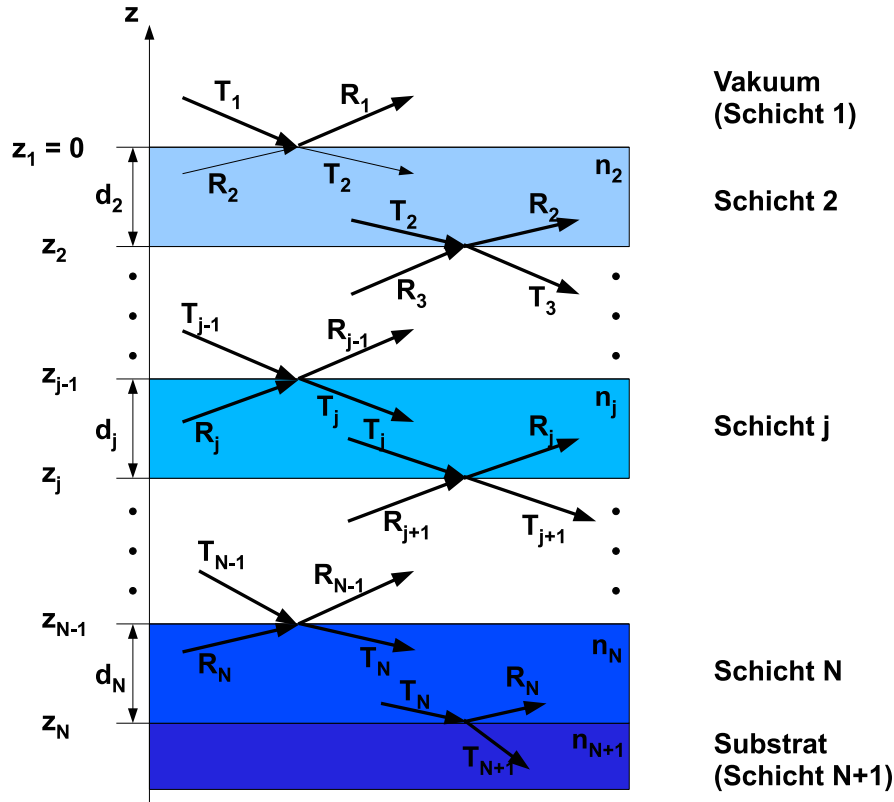


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung eines Mehrschichtsystems aus  $N + 1$  Schichten mit den jeweiligen Brechungsindizes  $n_j$ . Weitere Erklärungen finden sich im Text.

mit den entsprechenden Fresnel-Transmissionskoeffizienten  $t_{j+1,j} = 1 + r_{j+1,j}$ .

## 2.4 Reflektivität rauer Grenzflächen

In Abbildung 2.7 ist die Reflektivität einer flüssigen Propanoberfläche zu sehen. Ein Vergleich der gemessenen Reflektivität mit der berechneten Fresnel-Reflektivität zeigt, dass diese den Verlauf der gemessenen Werte für große Wellenvektorüberträge nicht ausreichend wiedergibt. Die Fresnel-Formeln gelten für absolut glatte Grenzflächen, jedoch ist in der Realität jede Grenzfläche mit einer Rauheit modifiziert. Eine raue Grenzfläche liefert im Experiment zusätzlich diffuse Streuung, somit verliert die Reflektivität an Intensität.

Mathematisch wird eine glatte Grenzfläche beschrieben durch einen Sprung des Brechungsindex von einem konstanten Wert  $n_j$  in der Schicht  $j$  zu einem konstanten Wert  $n_{j+1}$  in der Schicht  $j + 1$ . Für eine raue Grenzfläche wird diese Beschreibung ersetzt durch eine Funktion, die einen kontinuierlichen Übergang des Brechungsindex von einer Schicht zur nächsten enthält. Da der Wellenvektorübertrag  $\vec{q}$  bei der Reflektivität nur eine  $z$ -Komponente



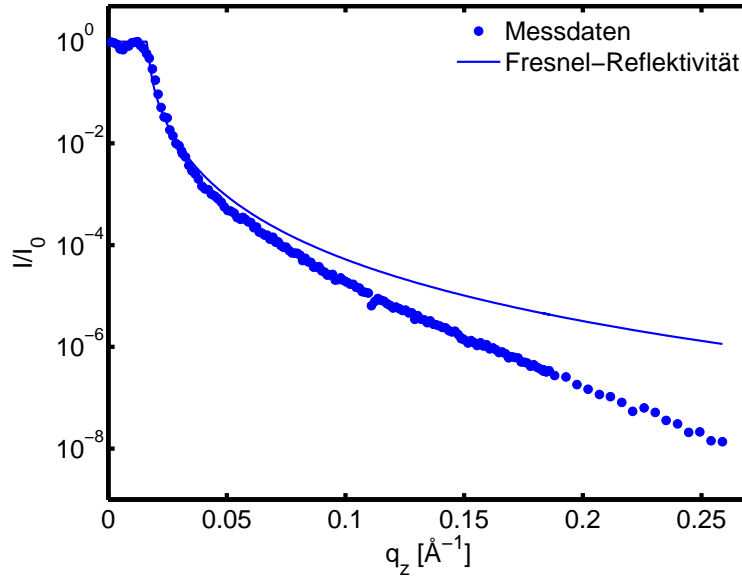


Abbildung 2.7: Vergleich der gemessenen Reflektivität und der berechneten Fresnel-Reflektivität einer flüssigen Propanoberfläche.

besitzt, wird der Brechungsindex lateral über die bestrahlte Fläche gemittelt:

$$n_j(z) = \iint n_j(x, y, z) dy dz . \quad (2.22)$$

Zur Beschreibung des Brechungsindexübergangs einer rauen Grenzschicht an der Position  $z_j$  wird diese in viele glatte Schichten unterteilt. Sie befinden sich jeweils an den Positionen  $z_j + z$  und werden mit einer Wahrscheinlichkeit  $P_j(z)$  gewichtet. Somit ergibt sich eine rms(„root-mean-square“)-Rauheit der Grenzschicht von

$$\sigma_j^2 = \int (z - \mu_j)^2 P_j(z) dz \quad (2.23)$$

mit dem Mittelwert der Wahrscheinlichkeitsverteilung  $\mu_j = \int z P_j(z) dz$ . Mittelt man Gleichung 2.20 über die einzelnen dünnen Schichten, ergibt sich [81]

$$R_{j+1} = \frac{1}{\tilde{t}_{j+1,j}} (T_j \tilde{r}_{j+1,j} e^{-i(k_{z,j+1} + k_{z,j})z_j} + R_j e^{-i(k_{z,j+1} - k_{z,j})z_j}) . \quad (2.24)$$

Hierbei sind  $\tilde{r}_{j+1,j}$  und  $\tilde{t}_{j+1,j}$  die modifizierten Fresnel-Koeffizienten für raue Grenzflächen

$$\tilde{r}_{j+1,j} = \frac{f_j(k_{z,j+1} + k_{z,j})}{f_j(k_{z,j+1} - k_{z,j})} r_{j+1,j} \quad (2.25)$$

und

$$\tilde{t}_{j+1,j} = \frac{1}{f_j(k_{z,j+1} - k_{z,j})} t_{j+1,j} , \quad (2.26)$$

mit der Fouriertransformierten der Wahrscheinlichkeitsdichte

$$f_j(k) = e^{ik\mu_j} \int e^{-ikz} P_j(z) dz . \quad (2.27)$$

Nimmt man für den Verlauf des Brechungsindex  $n_j$  zwischen den Schichten  $j$  und  $j+1$  ein kontinuierliches Profil der Form

$$n_j(z) = \frac{n_j + n_{j+1}}{2} - \frac{n_j - n_{j+1}}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{z - z_j}{\sqrt{2}\sigma_j}\right) \quad (2.28)$$

mit der Errorfunktion

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt \quad (2.29)$$

an, erhält man eine gaußförmige Wahrscheinlichkeitsverteilung

$$P_j(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} e^{-\frac{z^2}{2\sigma_j^2}} \quad (2.30)$$

mit dem Mittelwert  $\mu_j = 0$ . Die modifizierten Fresnel-Koeffizienten für dieses Profil ergeben sich dann zu

$$\tilde{r}_{j,j+1} = r_{j,j+1} e^{-2k_{z,j}k_{z,j+1}\sigma_j^2} \quad (2.31)$$

bzw.

$$\tilde{t}_{j,j+1} = t_{j,j+1} e^{\frac{(k_{z,j} - k_{z,j+1})^2 \sigma_j^2}{2}} . \quad (2.32)$$

Da  $|r|^2$  die Fresnel-Reflektivität einer glatten Grenzschicht ist, ergibt sich aus Gleichung 2.31 für die Reflektivität einer einzelnen rauen Grenzschicht im speziellen [2, 9]

$$\frac{R}{R_F} = e^{-k_z^2 \sigma^2} . \quad (2.33)$$

Oft reicht Gleichung 2.28 aus, um den Brechungsindexübergang an einer rauen Grenzfläche zu beschreiben. Für flüssige Medien folgt der Übergang jedoch eher einem Tangens-Hyperbolicus-Profil [81]

$$n_j(z) = \frac{n_j + n_{j+1}}{2} - \frac{n_j - n_{j+1}}{2} \tanh\left(\frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{z - z_j}{\sigma_j}\right) . \quad (2.34)$$

Die Wahrscheinlichkeitsverteilung  $P_j(z)$  hat hier auch den Mittelwert  $\mu_j = 0$  und ist gegeben durch

$$P_j(z) = \frac{\pi}{4\sqrt{3}\sigma_j} \cosh^{-2}\left(\frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{z}{\sigma_j}\right) , \quad (2.35)$$

wodurch sich die modifizierten Fresnel-Koeffizienten ergeben zu

$$\tilde{r}_{j,j+1} = r_{j,j+1} \frac{\sinh(\sqrt{3}\sigma_j(k_{z,j} - k_{z,j+1}))}{\sinh(\sqrt{3}\sigma_j(k_{z,j} + k_{z,j+1}))} \quad (2.36)$$

bzw.

$$\tilde{t}_{j,j+1} = t_{j,j+1} \frac{\sinh(\sqrt{3}\sigma_j(k_{z,j} - k_{z,j+1}))}{(\sqrt{3}\sigma_j(k_{z,j} - k_{z,j+1}))}. \quad (2.37)$$

Ein Vergleich des Profils mit Errorfunktion mit dem Tangens-Hyperbolicus-Profil zeigt, dass der Unterschied zwischen beiden weniger als 5% beträgt [81].

## 2.5 Das Effektive Dichte Modell

Die bisherige Betrachtung liefert sehr gute Ergebnisse, wenn die einzelnen Schichten unabhängig voneinander sind, insbesondere müssen die Rauheiten der Schichten deutlich kleiner sein als die Schichtdicken ( $\sigma_j \ll d_j$ ). Ist dies nicht der Fall, erhält man kein kontinuierliches Brechungsindexprofil, und es ergeben sich unphysikalische Unstetigkeiten (siehe Abbildung 2.8).

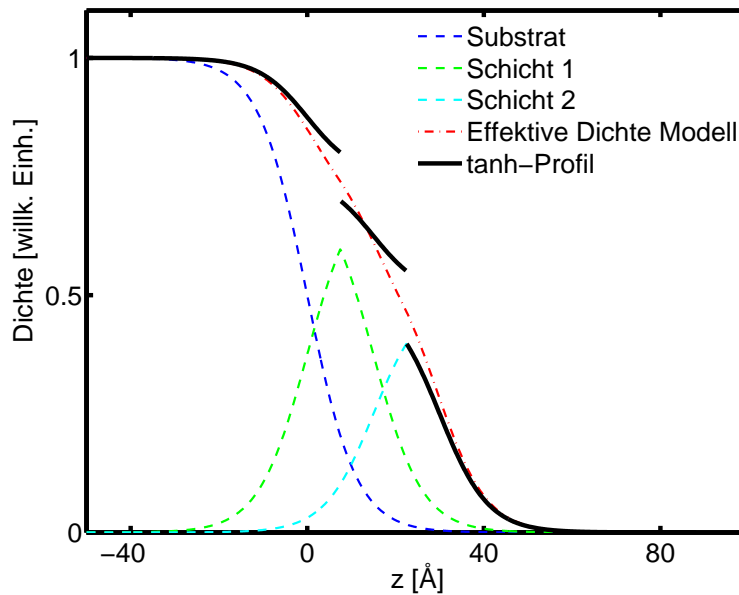


Abbildung 2.8: Brechungsindexprofil für zwei Schichten auf einem Substrat mit unterschiedlichen Brechungsindizes ( $n_1 = 0,75 \cdot n_0$ ,  $n_2 = 0,5 \cdot n_0$ ). Die Schichtdicken betragen jeweils 15 Å, die Rauheiten jeweils 10 Å. Es zeigt sich, dass ein tanh-Profil (durchgezogene schwarze Linie) in dem Fall nicht voneinander unabhängiger Schichten zu Unstetigkeiten im Profil führt. Das Effektive Dichte Modell (rote strichpunktuierte Linie) liefert für dieses System ein stetiges Profil.

Eine Möglichkeit, die Bedingung  $\sigma_j \ll d_j$  zu umgehen, ist das Brechungsindexprofil in viele dünne, glatte Schichten mit den Brechungsindizes  $n_j$  zu zerteilen und daraus die Reflektivität des Systems mittels des Parratt-Algorithmus zu berechnen.

Basierend auf der Schichtstruktur des Systems kann eine Parametrisierung

des Brechungsindexprofils erfolgen, wenn man das sogenannte „Effektive Dichte Modell“ [81] anwendet. Dieses basiert auf der Annahme, dass das Profil an den Grenzflächen durch Funktionen  $Y_j(z)$  mit  $\lim_{z \rightarrow \pm\infty} Y_j(z) = \pm 1$  beschrieben werden kann. Sowohl das Profil mit der Errorfunktion (Gleichung 2.28), als auch das Tangens-Hyperbolicus-Profil (Gleichung 2.34) erfüllen diese Bedingung. Damit wird der Anteil  $W_j(z)$  an Material  $j$  an der Position  $z$  beschrieben durch

$$W_j(z) = \begin{cases} \frac{1}{2}(1 + Y_j(z - z_j)) & \text{für } z \leq \zeta_j \\ \frac{1}{2}(1 - Y_j(z - z_{j-1})) & \text{für } z > \zeta_j \end{cases}. \quad (2.38)$$

Die Koordinate  $\zeta_j$  beschreibt den Ort der Grenzfläche  $j$ , also die Position, an der das obere mit dem unteren Profil stetig verbunden ist:

$$\zeta_j = \frac{\sigma_j z_{j-1} + \sigma_{j-1} z_j}{\sigma_j + \sigma_{j-1}}. \quad (2.39)$$

Speziell ergibt sich für das Substrat ( $j = N + 1, z_{N+1} = -\infty, \sigma_{N+1} = 0$ )  $\zeta_{N+1} \rightarrow -\infty$  und für die oberste Grenzfläche ( $j = 1, z_0 = +\infty, \sigma_0 = 0$ )  $\zeta_1 \rightarrow +\infty$ . Mit Gleichung 2.38 lässt sich das stetige Dispersionsprofil  $\delta(z)$  dann definieren als

$$\delta(z) = \left( \sum_{j=1}^{N+1} \delta_j W_j(z) \right) / \left( \sum_{j=1}^{N+1} W_j(z) \right), \quad (2.40)$$

mit der Dispersion  $\delta_j$  des Materials  $j$ . Für  $\sigma_j \ll d_j$  geht dieses Profil wieder über in ein System aus  $N$  unabhängigen Schichten. Die Parameter Schichtdicke  $d_j$  und Rauheit  $\sigma_j$  verlieren im Effektive Dichte Modell jedoch ihre ursprüngliche Bedeutung. Die Schichtdicke ist die Differenz zwischen den Punkten, die durch die Funktion  $W_j(z)$  vorgegeben werden, die Rauheit definiert nun die Dicke einer Zwischenschicht zwischen den Materialien  $j$  und  $j + 1$ . Die Dispersion erreicht in dieser Definition im Intervall  $[z_{j-1}, z_j]$  nicht mehr den vollen Wert der Dispersion  $\delta_j$  des Materials.  $\delta(z)$  gibt nur einen effektiven Wert der Dispersion an der Position  $z$  an.

## 2.6 Kinematische Näherung

Für viele Zwecke ist die Behandlung der Reflektivität basierend auf optischen Überlegungen ausreichend. Einen umfassenderen Ansatz bietet die kinematische Näherung. Hierbei werden nur Einfachstreuprozesse betrachtet. In der Nähe des kritischen Winkels ist diese Näherung daher nicht gültig, da dort Mehrfachstreuprozesse überwiegen. Im Rahmen der kinematischen Näherung lässt sich die Streuamplitude  $A(\vec{q})$  beschreiben als [2]

$$A(\vec{q}) = -r_0 \int_V \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r}, \quad (2.41)$$

mit der Thomson-Streulänge  $r_0$  und der Elektronendichte  $\rho(\vec{r})$ .

Mit Hilfe des Gaußschen Integralsatzes lässt sich das Volumenintegral in Gleichung 2.41 umwandeln in ein Oberflächenintegral

$$A(\vec{q}) = -\frac{r_0\rho}{iq_z} \int_S e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} dxdy . \quad (2.42)$$

Hierbei ist  $S$  die vom einfallenden Strahl beleuchtete Fläche.

Der differentielle Streuquerschnitt  $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  ist definiert als das Betragsquadrat der Streuamplitude. Unter Annahme einer Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion  $C(x, y)$ , welche die Höhenfluktuationen der Probenoberfläche beschreibt (siehe Kapitel 3.1.2), ergibt sich für den differentiellen Streuquerschnitt [2, 75]

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \left(\frac{r_0\rho}{q_z}\right)^2 \left(\frac{S_0}{\sin\alpha}\right) e^{-q_z^2\sigma^2} \int e^{q_z^2 C(x,y)} e^{-i(q_x x + q_y y)} dxdy , \quad (2.43)$$

mit der beleuchteten Oberfläche  $\left(\frac{S_0}{\sin\alpha}\right)$  und ihrer Rauheit  $\sigma$ .

Wenn die Bedingung  $C(x, y) \rightarrow 0$  für  $x, y \rightarrow \infty$  erfüllt ist, lässt sich Gleichung 2.43 in zwei Teile aufspalten:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_S + \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_D , \quad (2.44)$$

mit

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_S = \left(\frac{2\pi r_0\rho}{q_z}\right)^2 \left(\frac{S_0}{\sin\alpha}\right) e^{-q_z^2\sigma^2} \delta(q_x) \delta(q_y) \quad (2.45)$$

und

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_D = \left(\frac{r_0\rho}{q_z}\right)^2 \left(\frac{S_0}{\sin\alpha}\right) e^{-q_z^2\sigma^2} \int \left(e^{q_z^2 C(x,y)} - 1\right) e^{-i(q_x x + q_y y)} dxdy. \quad (2.46)$$

In Gleichung 2.45 beschränken die Delta-Funktionen die Streuung auf einen spekularen Teil. Gleichung 2.46 beschreibt die diffus gestreute Strahlung. Bei der Auswertung von Reflektivitätsdaten muss berücksichtigt werden, dass immer ein Teil der diffus gestreuten Strahlung mitgemessen wird (siehe Kapitel 4.4).

Es lässt sich zeigen, dass der Term  $\left(\frac{2\pi r_0\rho}{q_z}\right)^2 \left(\frac{S_0}{\sin\alpha}\right)$  der Fresnel-Reflektivität entspricht [2]. Nach Berechnung des Winkelementes  $d\Omega$  ergibt sich die auf die Eingangsintensität normierte Intensität der Fresnel-Reflektivität somit zu [75]

$$I_F(q_z) = \frac{16\pi^2 r_0^2 \rho^2}{q_z^4} . \quad (2.47)$$

Durch den Term  $q_z^4$  im Nenner ergibt sich eine Divergenz für  $q_z \rightarrow 0$ , und Gleichung 2.47 ist somit nicht gültig für kleine  $q_z$ . Dieses Ergebnis wird daher ersetzt durch die Fresnel-Reflektivität  $R_F = |r|^2$  (Gleichung 2.15) und man erhält für die Reflektivität einer rauen Grenzfläche

$$R(q_z) = R_F(q_z) e^{-q_z^2\sigma^2} . \quad (2.48)$$

Hierbei wird das Profil der Grenzfläche durch eine Error-Funktion beschrieben (siehe Kapitel 2.2). Verallgemeinert man diesen Ansatz zu einem beliebigen Grenzflächenprofil, ergibt sich für die Reflektivität [81]

$$R(q_z) = R_F(q_z) \left| \frac{1}{\rho_\infty} \int \frac{d\rho(z)}{dz} e^{iq_z z} dz \right|^2, \quad (2.49)$$

mit der mittleren Elektronendichte  $\rho_\infty$  im Volumen. Da die kinematische Näherung für kleine Winkel ihre Gültigkeit verliert, ist es sinnvoll, den Wellenvektorübertrag  $q_z$  durch  $q'_z = 2k \sin \left( \sqrt{\alpha_i^2 + \alpha_c^2} \right)$  zu ersetzen [81].

Eine Beschreibung der Reflektivität einer flüssigen Oberfläche erfolgt in Kapitel 3.1.4, nachdem die Struktur dieser Oberflächen erläutert wurde.

# Kapitel 3

## Struktur flüssiger Oberflächen und Hydratbildung

Um Messdaten zur Untersuchung flüssiger Oberflächen richtig interpretieren zu können, ist es nötig, sich auf eine allgemeine theoretische Beschreibung der Struktur dieser Oberflächen zu stützen.

In diesem Kapitel wird zunächst die Theorie der Struktur flüssiger Oberflächen kurz dargelegt, sowie das Kapillarwellenmodell erläutert. Im Anschluss wird auf die Bedeutung dieses Modells für die Struktur dünner flüssiger Filme eingegangen. Basierend auf dem Kapillarwellenmodell folgt eine Erweiterung der Theorie der Röntgenreflektivität auf flüssige Oberflächen. Da sich ein Teil dieser Arbeit mit der Bildung von Hydraten an Grenzflächen befasst, werden zum Abschluss dieses Kapitels theoretische Modelle zur Hydratbildung angesprochen.

### 3.1 Struktur flüssiger Oberflächen

#### 3.1.1 Adsorption

An der Grenzfläche zwischen Flüssigkeiten und Gasen finden eine Reihe von Prozessen statt, beispielsweise die Adsorption von Gasmolekülen auf der flüssigen Phase. Überwiegen adhäsive die kohäsiven Kräfte, kommt es zur Ausbildung eines geschlossenen Filmes der Gasmoleküle an der Grenzfläche. Ursache der Adsorption ist die durch fluktuierende Dipole auftretende Van-der-Waals-Wechselwirkung zwischen den Molekülen der Flüssigkeit und des Gases. Das Potential  $V_{\text{vdW}}$  dieser Wechselwirkung kann beschrieben werden durch

$$V_{\text{vdW}} = -\frac{C}{r^6} . \quad (3.1)$$

Hierbei ist  $C$  eine stoffspezifische Konstante. Nimmt man für die repulsiven Kräfte für kurze Reichweiten einen Verlauf gemäß  $r^{-12}$  an, ergibt sich für das resultierende Lennard-Jones-Potential

$$V_{\text{L,J}} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\psi}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\psi}{r} \right)^6 \right] , \quad (3.2)$$

mit der Stärke  $\epsilon$  und der Reichweite  $\psi$  der Wechselwirkung.

Ausgangspunkt für die Berechnung der Eigenschaften für die adsorbierte Schicht ist die freie Energie pro Fläche  $F$ . Diese ist gegeben durch [57]

$$F = \gamma_S + \gamma_F - \frac{A_{\text{eff}}}{12\pi l^2} + lk_B T \Delta\rho \ln\left(\frac{p}{p_0}\right). \quad (3.3)$$

Hierbei sind  $\gamma_S$  bzw.  $\gamma_F$  die Oberflächenspannungen des Substrates bzw. des Filmes,  $l$  die Filmdicke,  $\Delta\rho$  die Teilchendichtedifferenz an der Grenzfläche zwischen adsorbiertem Film und Gasphase,  $p$  der Gasdruck und  $p_0$  der Kondensationsdruck des Gases. Die Stärke der Wechselwirkung zwischen Film und Substrat wird beschrieben durch die effektive Hamaker-Konstante  $A_{\text{eff}}$ . Vernachlässigt man Retardierungseffekte, kann diese für makroskopische Medien im optischen Bereich genähert werden zu [31]

$$A_{\text{eff}} \approx \frac{3}{4} k_B T \left( \frac{\epsilon_S - \epsilon_F}{\epsilon_S + \epsilon_F} \right) \left( \frac{\epsilon_G - \epsilon_F}{\epsilon_G + \epsilon_F} \right) + \frac{3}{8\sqrt{2}} h\nu_e \frac{(n_S^2 - n_F^2)(n_G^2 - n_F^2)}{\sqrt{n_S^2 + n_F^2} \sqrt{n_G^2 + n_F^2} (\sqrt{n_S^2 + n_F^2} + \sqrt{n_G^2 + n_F^2})}. \quad (3.4)$$

Dabei ist  $n$  jeweils der Brechungsindex und  $\epsilon$  die statische Permeabilität im sichtbaren Wellenlängenbereich, die Indizes  $S, F, G$  bezeichnen das Substrat, den Film bzw. die Gasphase.  $h$  ist das Plancksche Wirkungsquantum und  $\nu_e \approx 3 \cdot 10^{15}$  Hz eine mittlere Absorptionsfrequenz.

Eine stabile adsorbierte Schicht ergibt sich, wenn die freie Energie des Systems minimal ist, also für  $\frac{\partial F}{\partial l} = 0$ . Damit erhält man für die Schichtdicke

$$l_{\text{stab}} = \left( \frac{A_{\text{eff}}}{6\pi \Delta\rho k_B T \ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (3.5)$$

Bei gegebener Temperatur beschreibt Gleichung 3.5 den Verlauf einer Adsorptionsisotherme. In diesem Fall entspricht sie einer Frenkel-Halsey-Hill Isotherme [16, 26, 28]. Für  $p \rightarrow p_0$  divergiert die Schichtdicke, was der makroskopischen Adsorption entspricht. Außerdem zeigt sich, dass die effektive Hamakerkonstante  $A_{\text{eff}}$  negativ sein muss, da es sonst nicht zur Bildung stabiler Filme, und somit zu keiner oder nur partieller Adsorption kommt [6]. Nimmt man die Oberflächenspannungen der beteiligten Flüssigkeiten als Grundlage zur Berechnung der Adsorption, lässt sich die Art der Benetzung mit Hilfe der Youngschen Gleichung bestimmen [31]. Für den Kontaktwinkel  $\alpha$  zwischen den flüssigen Phasen gilt demnach

$$\gamma_{S,F} + \gamma_F \cos \alpha = \gamma_S, \quad (3.6)$$

mit der Grenzflächenspannung  $\gamma_{S,F}$  zwischen den Flüssigkeiten. Vollständige Benetzung ergibt sich für einen Kontaktwinkel von  $\alpha = 0^\circ$ , also für den Fall, dass die Ungleichung

$$\gamma_S \geq \gamma_{S,F} + \gamma_F \quad (3.7)$$



erfüllt ist. Für Winkel  $\alpha > 0^\circ$  ergibt sich partielle Benetzung, es bilden sich Inseln des Adsorbates auf dem Substrat.

Neben den beiden Zuständen vollständiger und partieller Benetzung ist ein dritter Zustand nachgewiesen worden [3, 6], welcher als „frustrated complete wetting“ bezeichnet wurde. Hierbei bilden sich Inseln des Adsorbates auf einem geschlossenen dünnen Adsorbatfilm.

Benetzungsübergänge, also Änderungen der Benetzungsart, kann man demnach erreichen, indem man die effektive Hamakerkonstante  $A_{\text{eff}}$  des Systems ändert. Dies geschieht beispielsweise durch eine Temperaturänderung [63], oder durch eine Änderung der Zusammensetzung des Adsorbates [3].

### 3.1.2 Kapillarwellenmodell

Aus dem Alltag sind Wellen, die auf flüssigen Oberflächen auftreten, wohlbekannt. Als Beispiel seien hier Wellen in einem Wasserglas oder Meereswellen genannt. Deren Wellenlängen liegen im Bereich einiger Zentimeter bis zu vielen Metern. Diese Wellen werden durch mechanische Störungen der flüssigen Oberfläche (beispielsweise durch Einfluss von Wind) hervorgerufen, und die rücktreibende Kraft, die der Störung entgegenwirkt, ist hierbei die Gravitation.

Jedoch findet man auf flüssigen Oberflächen auch immer Wellen mit kleineren Wellenlängen. Auf mikroskopischer Ebene wird die Struktur flüssiger Oberflächen von sogenannten Kapillarwellen dominiert, deren Wellenlängen unterhalb einiger Zentimeter liegen [9]. Diese Wellen sind unabhängig von äußeren Störungen des Systems und werden durch thermische Fluktuationen angeregt. Die Rücktreibende Kraft stellt hier die Oberflächenspannung  $\gamma$  dar. Für die mathematische Beschreibung einer durch Wellen aufgerauten Oberfläche deren genaue Struktur unbekannt ist, wählt man einen statistischen Ansatz über Korrelationsfunktionen. Die Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion  $C(\vec{R}_{||})$  ist definiert durch [81]:

$$C(\vec{R}_{||}) = \frac{1}{A} \int_A h(\vec{r}_{||}) h(\vec{r}_{||} + \vec{R}_{||}) d\vec{r}_{||} \equiv \langle h(\vec{r}_{||}) h(\vec{r}_{||} + \vec{R}_{||}) \rangle_{\vec{r}_{||}}, \quad (3.8)$$

wobei  $\vec{R}_{||}$  ein in der Ebene liegender Vektor und  $h(\vec{r}_{||})$  die vertikale Auslenkung aus der Flüssigkeitsebene am Ort  $\vec{r}_{||}$  ist. Die Rauheit  $\sigma$  ist damit definiert durch

$$\sigma^2 = C(0) = \langle h^2(\vec{r}_{||}) \rangle_{\vec{r}_{||}}. \quad (3.9)$$

Ersetzt man die Höhen-Höhen-Korrelation  $C(\vec{R}_{||})$  durch ihre Fouriertransformierte  $\tilde{C} = \int C(\vec{R}_{||}) e^{-i\vec{q}_{||} \cdot \vec{R}_{||}} d\vec{R}_{||}$ , ergibt sich durch Anwendung des Wiener-Khinchin Theorems [81]

$$\sigma^2 = \int \tilde{C}(\vec{q}_{||}) d\vec{q}_{||} = \int \langle \tilde{h}(\vec{q}_{||}) \tilde{h}(-\vec{q}_{||}) \rangle d\vec{q}_{||}. \quad (3.10)$$

Zur Beschreibung der Oberfläche einer Flüssigkeit, deren Rauheit durch Ka-

pillarwellen bestimmt wird, betrachtet man die Energie, die aufgewendet werden muss, um die Oberfläche entsprechend zu krümmen. Hierzu sind zwei Beiträge nötig: zum einen kostet die Vergrößerung der Oberfläche gegen die Oberflächenspannung Energie, zum anderen muss die Flüssigkeit gegen die Gravitation angehoben werden. Es ergibt sich somit für die Gesamtenergie [9]

$$\Delta U = \frac{\gamma}{2} \int |\nabla h(\vec{r}_{||})|^2 d\vec{r}_{||} + \frac{\rho g}{2} \int h^2(\vec{r}_{||}) d\vec{r}_{||}. \quad (3.11)$$

Ersetzt man  $h(\vec{r}_{||})$  durch die Fourier-Transformierte  $\tilde{h}(\vec{q}_{||})$ , ergibt sich für die Energie  $\Delta U$  im Falle, dass  $h(\vec{r}_{||})$  real ist [27]

$$\Delta U = \frac{1}{2} \int (\gamma |\vec{q}_{||}|^2 + \rho g) \tilde{h}(\vec{q}_{||}) \tilde{h}(-\vec{q}_{||}) d\vec{q}_{||}. \quad (3.12)$$

Betrachtet man die Energie  $\Delta U$  als Summe von einzelnen Oszillatoren mit dem Wellenvektor  $\vec{q}_{||}$  und wendet das Äquipartitionstheorem an, erhält man für die mittlere vertikale Auslenkung aus der Oberfläche [9]

$$\langle \tilde{h}(\vec{q}_{||}) \tilde{h}(-\vec{q}_{||}) \rangle = \frac{k_B T}{4\pi^2 \gamma} \frac{1}{q_{||}^2 + q_{\text{grav}}}. \quad (3.13)$$

Die Einführung eines unteren Wellenvektorcutoffs  $q_{\text{grav}} = \sqrt{\frac{\rho g}{\gamma}}$  verhindert hierbei die Divergenz für  $q_{||} \rightarrow 0$ . Unterhalb dieses Cutoffs wird das Spektrum durch Schwerewellen dominiert.

Setzt man dieses Resultat in Gleichung 3.10 für die Rauheit einer flüssigen Oberfläche ein und integriert über den experimentell zugänglichen Wellenlängenbereich, erhält man für die Kapillarwellenrauheit

$$\sigma_{\text{cw}}^2 = \int_{q_{\text{min}}}^{q_{\text{max}}} \langle \tilde{h}(\vec{q}_{||}) \tilde{h}(-\vec{q}_{||}) \rangle d^2 \vec{q}_{||} = \frac{k_B T}{2\pi \gamma} \ln \left( \frac{q_{\text{max}}}{q_{\text{min}}} \right). \quad (3.14)$$

Als unterer Wellenvektorcutoff wurde bereits  $q_{\text{min}} = q_{\text{grav}} = \sqrt{\frac{\rho g}{\gamma}}$  genannt.

Durch die experimentell eingeschränkte Auflösung bei einem Röntgenstreuungsexperiment ergibt sich ein unterer Wellenvektorcutoff von  $q_{\text{res}} \approx \frac{1}{2} q_z \Delta \alpha_f$  [9] mit der Winkelakzeptanz  $\Delta \alpha_f$  des Detektors. Da im Allgemeinen  $q_{\text{res}} > q_{\text{grav}}$  gilt, wird in Gleichung 3.14  $q_{\text{min}} = q_{\text{res}}$  gesetzt. Der obere Wellenvektorcutoff  $q_{\text{max}}$  ist in der Größenordnung der Molekülgröße der Probe. In Gleichung 3.14 wird daher  $q_{\text{max}} = \frac{2\pi}{d_M}$  mit dem Moleküldurchmesser  $d_M$  gesetzt.

Neben der Kapillarwellenrauheit  $\sigma_{\text{cw}}$  besitzt eine flüssige Oberfläche auch immer eine intrinsische Rauheit  $\sigma_0$  in der Größenordnung von einem Angström [73]. Ihre Ursache liegt in der Anordnung der Moleküle und stetigen Übergängen zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase.

Die experimentell bestimmbare effektive Rauheit  $\sigma_{\text{eff}}$  einer flüssigen Oberfläche ergibt sich also insgesamt zu

$$\sigma_{\text{eff}} = \sqrt{\sigma_0^2 + \sigma_{\text{cw}}^2} = \sqrt{\sigma_0^2 + \frac{k_B T}{2\pi \gamma} \ln \left( \frac{q_{\text{max}}}{q_{\text{res}}} \right)}. \quad (3.15)$$

### 3.1.3 Rauheit dünner flüssiger Filme

Für dünne flüssige Filme gilt die oben beschriebene Herleitung für die Rauheit nicht mehr. Auf Grund von Wechselwirkungen zwischen Substrat und Film kann die Oberfläche des Filmes nicht mehr als frei fluktuierendes System angesehen werden.

Zur Herleitung der Rauheit eines solchen Systems wird als Ausgangspunkt die freie Energie pro Fläche, wie sie in Gleichung 3.3 beschrieben ist, betrachtet. Zur vereinfachten mathematischen Betrachtung wird diese in eine Taylorreihe entwickelt:

$$\Delta F(l) \approx \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial l^2} \Big|_l h(\vec{r})^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 F}{\partial l^3} \Big|_l h(\vec{r})^3 + \frac{1}{24} \frac{\partial^4 F}{\partial l^4} \Big|_l h(\vec{r})^4 + \dots \quad (3.16)$$

Da die Stärke der Wechselwirkung zwischen Substrat und Filmoberfläche mit zunehmender Filmdicke abnimmt, ist es für Filme, die mehr als 80 Å dick sind, ausreichend, die Taylorentwicklung bereits nach der zweiten Ordnung abubrechen [48]. Berechnet man für dieses System die Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion, ergibt sich daraus für die Rauheit  $\sigma_F$  des Filmes im Rahmen der harmonischen Approximation [57]<sup>1</sup>

$$\sigma_{F,h}^2 = \frac{k_B T}{4\pi\gamma_F} \left( \frac{B}{\gamma_S a} \ln \left( \frac{q_{\max}^2 (a + q_{\min}^2)}{q_{\min}^2 (a + q_{\max}^2)} \right) + \ln \left( \frac{a + q_{\max}^2}{a + q_{\min}^2} \right) \right). \quad (3.17)$$

Hierbei ist  $B = \frac{\partial^2 F}{\partial l^2}$  und  $a$  ist definiert als  $a = \frac{B(\gamma_S + \gamma_F)}{\gamma_S \gamma_F}$ .

Durch analoge Rechnung ergibt sich für die Rauheit  $\sigma_S$  des Substrates

$$\sigma_{S,h}^2 = \frac{k_B T}{4\pi\gamma_S} \left( \frac{B}{\gamma_S a} \ln \left( \frac{q_{\max}^2 (a + q_{\min}^2)}{q_{\min}^2 (a + q_{\max}^2)} \right) + \ln \left( \frac{a + q_{\max}^2}{a + q_{\min}^2} \right) \right). \quad (3.18)$$

Für  $\gamma_S \gg \gamma_F$ , was bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systemen immer gegeben ist, ist die Rauheit des Substrates jedoch nahezu von den Eigenschaften des Filmes unbeeinflusst und als konstant anzunehmen.

In der Vergangenheit haben verschiedene Untersuchungen gezeigt, dass die Rauheit eines flüssigen Filmes mit kleinen Schichtdicken durch Gleichung 3.17 als zu groß angenommen werden im Vergleich zu experimentell ermittelten Werten [57, 81]. Wie bereits erwähnt liegt dieses an der für dünne Filme stärkeren Wechselwirkung zwischen Substrat und Film. Ein Ansatz zur Berechnung der Filmrauheit sehr dünner flüssiger Filme ist die Einbeziehung höherer Terme aus der Taylorentwicklung der Freien Energie. Im Rahmen dieser anharmonischen Approximation ergibt sich für die Rauheit  $\sigma_F$  dünner flüssiger Filme [57]

$$\begin{aligned} \sigma_F^2 = & \frac{k_B T}{4\pi\gamma_F} \ln \left( \frac{\frac{B}{\gamma_F} + q_{\max}^2}{\frac{B}{\gamma_F}} \right) \left( 1 - D \frac{k_B T}{4\pi} \left( \frac{1}{\gamma_F B} - \frac{1}{\gamma_F B + g_{\max} 2} \right) \right) \\ & + \frac{1}{2\pi} \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} \left( \frac{\beta^2}{\beta^2 + q^2 l^4} \right)^2 \frac{k_B T}{\gamma_S q^2} d^3 q. \end{aligned} \quad (3.19)$$

<sup>1</sup>Eine detaillierte Beschreibung der Berechnung findet sich in Referenz [58].

Hierbei ist  $D = \frac{1}{12} \frac{\partial^4 F}{\partial l^4}$  ein Maß für die Stärke der Kopplung zwischen Substrat und Film. Aus der anharmonischen Approximation erhält man eine leicht erhöhte Filmdicke  $l_{\text{ges}}$  [58]

$$l_{\text{ges}} = l_{\text{stab}} + \frac{2\sigma_{\text{F,h}}}{l_{\text{stab}}}. \quad (3.20)$$

### 3.1.4 Reflektivität einer flüssigen Oberfläche

Aus der kinematischen Näherung (Kapitel 2.6) erhält man für die Beschreibung der Reflektivität einer flüssigen Oberfläche, deren effektive Rauheit  $\sigma_{\text{eff}}$  durch das Kapillarwellenmodell gegeben ist [71]<sup>2</sup>

$$R(q_z) = R_{\text{F}}(q_z) e^{-q_z^2 \sigma_{\text{eff}}^2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(1 - \frac{\eta}{2}\right), \quad (3.21)$$

mit der Gamma-Funktion  $\Gamma$  und  $\eta = \frac{1}{2} \frac{k_{\text{B}} T}{\pi \gamma} q_z^2$ .  $\gamma$  bezeichnet die Oberflächenspannung der Flüssigkeit und  $T$  deren Temperatur. Der Faktor  $\frac{1}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(1 - \frac{\eta}{2}\right)$  stammt aus der Integration über  $q_{\parallel}$  und unterscheidet sich nur für große  $\eta$ -Werte von 1. Gleichung 3.21 enthält offensichtlich eine unphysikalische Singularität für  $\eta = 2$ . Diese ist der Tatsache geschuldet, dass die Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion bereits eine Singularität für  $r \rightarrow 0$  hat [19]. Führt man einen Cutoff  $r_{\text{min}} = \frac{2\pi}{q_{\text{max}}}$  ein, erhält man für die Reflektivität einer flüssigen Oberfläche [19]

$$R(q_z) = R_{\text{F}}(q_z) e^{-q_z^2 \sigma_{\text{eff}}^2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \Gamma\left(1 - \frac{\eta}{2}; \frac{2\pi^2 (q_z \Delta\alpha/2)^2}{q_{\text{max}}^2}\right). \quad (3.22)$$

Hierbei ist  $\Gamma(*;*)$  die unvollständige Gammafunktion.

Abbildung 3.1 zeigt den Vergleich von Gleichung 3.21 mit Gleichung 3.22 anhand der Reflektivität einer Wasseroberfläche, die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen wurde. Zusätzlich ist eine Anpassung der Daten nach Gleichung 2.48 dargestellt. Es zeigt sich, dass im experimentell zugänglichen Bereich die Unterschiede der drei Ansätze so gering sind, dass eine Anpassung für alle drei Fälle das gleiche Ergebnis liefert.

---

<sup>2</sup>Dieses entspricht der Lösung für eine kreisförmige Detektorblende. Für eine horizontal geöffnete Blende ergibt sich in dieser Gleichung für die Gamma-Funktion  $\Gamma\left(\frac{1-\eta}{2}\right)$  [59].

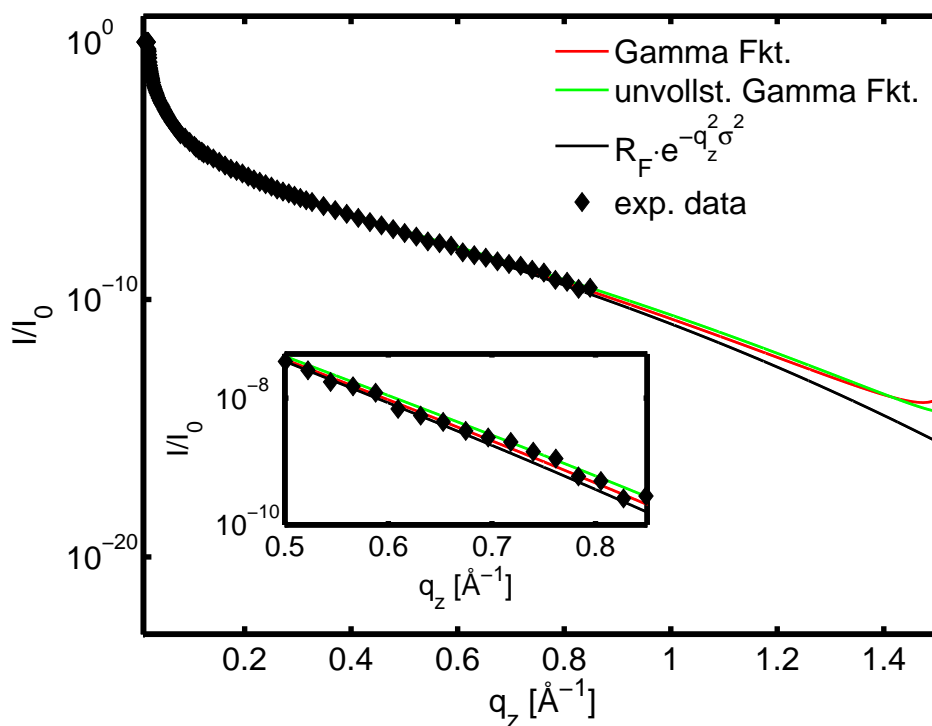


Abbildung 3.1: Gemessene Reflektivität einer Wasseroberfläche. Die rote Linie zeigt die Anpassung der Daten nach Gleichung 3.21, die schwarze Linie die Anpassung nach Gleichung 3.22. Zusätzlich zeigt die grüne Linie eine Anpassung der Daten nach Gleichung 2.48, die in vielen bisherigen Arbeiten als Grundlage diente.

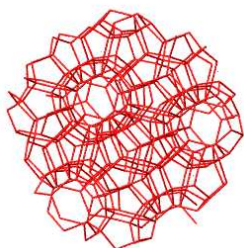
## 3.2 Hydratbildung

### 3.2.1 Struktur und Stabilität von Hydraten

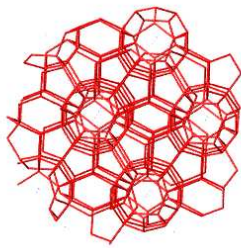
Hydrate sind Strukturen aus Wasser und Gastmolekülen (häufig Gase), die bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken stabil sind. Die Wassermoleküle bilden über Wasserstoffbrückenbindungen ein käfigartiges Netzwerk, in dessen Zwischenräume Gastmoleküle eingeschlossen sind. Die Käfige werden durch Wechselwirkungen zwischen den Wasser- und Gastmolekülen stabilisiert, Käfige ohne Gastmolekül sind somit nicht stabil. Die Besetzung der Käfige ist abhängig von der Art der Gastmoleküle sowie von äußeren Bedingungen wie Temperatur oder Druck. Hydrate sind also im Allgemeinen nicht-stöchiometrische Verbindungen.

Abhängig von der Art und Größe des Gastmoleküls treten drei verschiedene Hydratstrukturen auf, siehe Abbildung 3.2. Abbildung 3.3 zeigt alle in den Strukturen sI, sII und sH auftretenden Käfige.

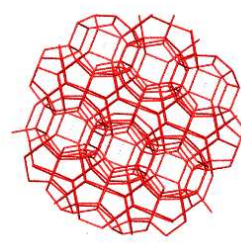
Die Einheitszelle der kubischen Struktur sI wird gebildet von zwei Käfigen aus zwölf Fünfecken ( $5^{12}$ ) und sechs Käfigen aus zwölf Fünfecken und zwei Sechsecken ( $5^{12}6^2$ ). Bei voller Besetzung der Käfige durch Gastmoleküle ergibt das



Struktur sI



Struktur sII



Struktur sH

Abbildung 3.2: Darstellung der drei Hydratstrukturen sI, sII und sH (von links nach rechts).

eine Stöchiometrie von  $X_8(H_2O)_{46}$ . Sie hat die Raumgruppe  $Pm\bar{3}n$  und eine Gitterkonstante von  $a_{sI} \approx 12 \text{ \AA}$  [13]. Der mittlere Durchmesser der Käfige beträgt  $d_{5^{12}} = 3,95 \text{ \AA}$  bzw.  $d_{5^{12}6^2} = 4,33 \text{ \AA}$  [78]. Typische Gastmoleküle, die Struktur sI Hydrat bilden, sind beispielsweise Xenon, Kohlendioxid und Methan. Eine Darstellung der Hydratstruktur sI findet sich in Abbildung 3.2 links.

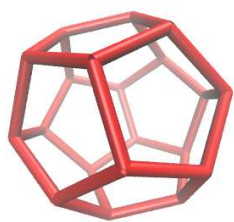
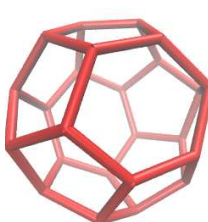
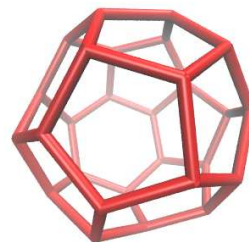
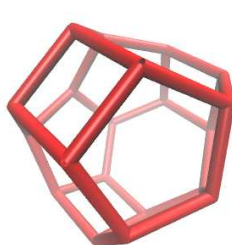
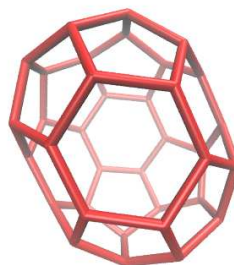
 $5^{12}$ -Käfig $5^{12}6^2$ -Käfig $5^{12}6^4$ -Käfig $4^3 5^6 6^3$ -Käfig $5^{12}6^8$ -Käfig

Abbildung 3.3: Darstellung der fünf in Hydratstrukturen vorkommenden Käfige.



Eine weitere kubische Hydratstruktur ist die Struktur sII, welche in Abbildung 3.2 in der Mitte zu sehen ist. Sie hat die Raumgruppe Fd3m und die Einheitszelle setzt sich zusammen aus sechzehn  $5^{12}$ -Käfigen und acht Käfigen aus zwölf Fünfecken und vier Sechsecken ( $5^{12}6^4$ ). Die Gitterkonstante beträgt hier  $a_{\text{sII}} \approx 17 \text{ \AA}$  [11]. Bei voller Besetzung ergibt sich eine Stöchiometrie von  $\text{X}_{24}(\text{H}_2\text{O})_{136}$ . Der Durchmesser der Käfige beträgt  $d_{5^{12}} = 3,91 \text{ \AA}$  bzw.  $d_{5^{12}6^4} = 4,73 \text{ \AA}$  [78]. Als Gastmoleküle finden sich größere Moleküle als bei der Struktur sI, beispielsweise Isobutan und Propan, wobei jedoch nur die großen  $5^{12}6^4$ -Käfige besetzt werden [78]. Eine Besetzung beider Käfige in der Struktur sII erzielen kleine Gastmoleküle, beispielsweise Krypton oder Stickstoff. Zusätzlich bilden sich sogenannte Bi-Hydrate der Struktur sII, bei denen zwei verschiedene Gastmoleküle die Käfige besetzen, ebenfalls die Struktur sII. So bildet sich beispielsweise Cyclohexan-Hydrat mit Xenon als Hilfsgas [68], während Cyclohexan allein kein Hydrat bildet. Solche Bi-Hydrate bilden sich bei niedrigeren Drücken im Vergleich zu den Hydraten, die die Hilfsgase alleine bilden [1, 68].

Neben den beiden kubischen Strukturen existiert eine hexagonale Struktur sH mit der Raumgruppe P6/mmm [67] (rechts in Abbildung 3.2). Hier besteht die Einheitszelle aus drei  $5^{12}$ -Käfigen, einem Käfig aus zwölf Fünfecken und acht Sechsecken ( $5^{12}6^8$ ) und einem Käfig aus drei Vierecken, sechs Fünfecken und drei Sechsecken ( $4^35^66^3$ ). Die Gitterkonstanten dieser Struktur betragen  $a_{\text{sH}} = 12 \text{ \AA}$  bzw.  $c_{\text{sH}} = 10 \text{ \AA}$  und für die mittleren Durchmesser der Käfige findet man  $d_{5^{12}} = 3,94 \text{ \AA}$ ,  $d_{4^35^66^3} = 4,04 \text{ \AA}$  und  $d_{5^{12}6^8} = 5,79 \text{ \AA}$  [78]. Hydrate der Struktur sH benötigen zur Stabilität zwei verschiedene Gastmoleküle [77]. Hierbei werden im Allgemeinen die kleinen  $5^{12}$ -Käfige durch ein Hilfsgas besetzt, die großen Käfige durch größere Moleküle, beispielsweise Cycloheptan. Als Hilfsgas findet man häufig Xenon oder Methan [68].

Neben diesen drei Strukturen werden weitere Strukturen theoretisch vorhergesagt [82].

### 3.2.2 Modelle zur Bildung von Hydraten

Dem Wachstum makroskopischer Mengen Hydrates geht eine metastabile Phase voraus. Die Dauer dieser Phase, Induktionszeit genannt, variiert je nach Art des Gastes und Umgebungsbedingungen zwischen Minuten und Tagen [78]. Zudem unterliegt der Zeitpunkt an dem makroskopisches Wachstum einsetzt einer statistischen Verteilung, und ist somit nicht genau vorhersehbar. Die Induktionszeit lässt sich jedoch durch Störungen des Systems, beispielsweise mechanische Verwirbelungen, und Unterkühlung herabsetzen [21].

Auf molekularer Ebene ist die Bildung von Hydraten bisher nicht genügend verstanden. So konkurrieren aktuell verschiedene Modelle zur Beschreibung dieses Prozesses. Experimentell konnte bislang keines davon hinreichend belegt werden. Generell bevorzugen alle Modelle die Bildung von Hydraten an der Grenzfläche zwischen Wasser und dem Hydratbildner.

Im Rahmen der Cluster-Nukleations-Theorie bilden sich zunächst aus in Wasser gelösten Gastmolekülen Cluster, bestehend aus jeweils einem Gastmolekül

und 20 bis 28 Wassermolekülen [76, 78]. Die genaue Anzahl an Wassermolekülen ist abhängig vom jeweiligen Gast und der Struktur die hierbei gebildet wird. Die Form dieser Cluster ähnelt dabei schon Fragmenten der späteren Hydratstruktur. Im weiteren Verlauf agglomerieren diese zu größeren Einheiten, und sobald eine entsprechende kritische Clustergröße erreicht ist, setzt makroskopisches Hydratwachstum ein. Der Verlauf dieses Modells ist schematisch in Abbildung 3.4 dargestellt ( $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow e$ ). Besonders bei der Erklärung der unterschiedlichen Induktionszeiten verschiedener Hydrate ist dieses Modell sehr erfolgreich. Zudem wird es durch Molekulardynamik-Simulationen gestützt, in deren Verlauf Käfig-Fragmente auftreten [89], bzw. die Aussagen der Cluster-Nukleations-Theorie zur Lebensdauer von Käfigen bestätigt werden konnten [22]. Experimentell konnten diese Cluster bisher jedoch nicht beobachtet werden [47].

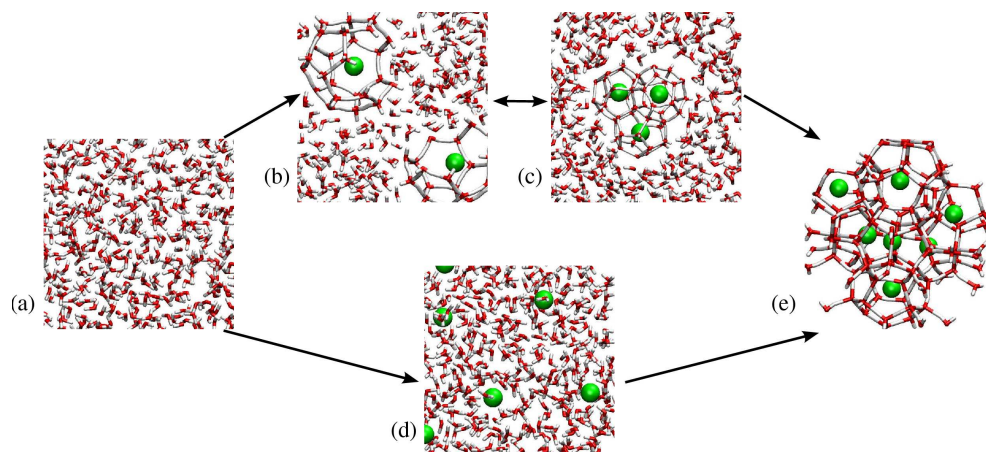


Abbildung 3.4: Vergleich von Modellen zur Hydratbildung [47]. Der obere Weg  $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow e$  zeigt ein Modell, bei dem vor der makroskopischen Hydratbildung Vorstrukturen auftreten, während der untere Weg  $a \rightarrow d \rightarrow e$  einen rein stochastischen Prozess ohne Vorstrukturen darstellt.

Ein weiteres Modell zur Hydratbildung sagt ebenfalls das Auftreten von Hydrat-Vorstrukturen voraus [25, 42, 69]. Hierbei besetzen an der Wasseroberfläche adsorbierte Gastmoleküle spontan gebildete Wasserkäfige und stabilisieren diese dadurch. Durch weitere Adsorption von Gastmolekülen und Bildung weiterer Käfige bildet sich eine amorphe Hydratphase, aus der ab einer bestimmten Größe makroskopische Mengen kristallinen Hydrates wachsen. Auch hier konnten die vorhergesagten Vorstrukturen bisher nicht experimentell nachgewiesen werden [47].

Die „local structuring hypothesis“ [62] sagt im Gegensatz zu den beiden bereits vorgestellten Modellen eine Hydratbildung ohne jegliche Vorstrukturen voraus. Durch Fluktuationen ordnen sich Gastmoleküle so an, dass die Abstände zu benachbarten Wassermolekülen denen im Hydrat entsprechen. Sobald diese lokale Anordnung eine entsprechende Ausdehnung erreicht, setzt



makroskopisches Wachstum ein. Im Rahmen dieses Modelles ist die Hydratbildung ein rein stochastischer Prozess ohne Vorstrukturen. Eine schematische Darstellung dieses Modelles ist in Abbildung 3.4 zu finden (a→d→e). Mehrere Molekulardynamik-Simulationen bestätigen die spontane Hydratbildung [29, 84] bzw. zeigen, dass eine Bildung von Vorstrukturen energetisch unwahrscheinlich ist [23, 24], wodurch die „local structuring hypothesis“ weiter gestützt wird.

Als eine Möglichkeit, die Cluster Nukleations Theorie und die „local structuring hypothesis“ in Einklang zu bringen, können Molekulardynamik-Simulationen interpretiert werden, die das Auftreten langlebiger Bereiche bestehend aus Gast- und Wassermolekülen bei der Bildung von Hydraten vorhersagen [32]. In diesen Bereichen bilden sich ständig Käfige, die dann wieder zerfallen. Wenn eine kritische Größe der Käfigcluster erreicht ist, bildet sich eine amorphe Hydratstruktur, aus der im weiteren Verlauf kristallines Hydrat wächst. Abbildung 3.5 zeigt den Verlauf des hierbei vorgeschlagenen Prozesses.

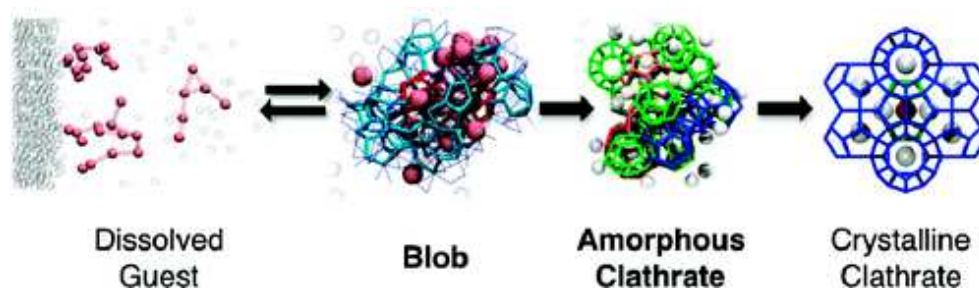


Abbildung 3.5: Schematischer Verlauf des in Referenz [32] vorgestellten Modelles zur Hydratbildung. Aus der Lösung von Gastmolekülen und Wasser bilden sich sogenannte „Blobs“, die sich zu einem amorphen Hydrat zusammenschließen, aus dem später kristallines Hydrat wächst. Bild entnommen aus [32].



# Kapitel 4

## Experimenteller Aufbau

Untersuchungen an flüssigen Ober- und Grenzflächen ergeben spezielle Anforderungen an den Messplatz sowie an die Probenumgebung. Zum Beispiel bedarf es ausreichender mechanischer Stabilität der Probenumgebung, um Vibrationen zu unterdrücken. Einige der verwendeten Gase weisen eine große Absorption der Röntgenstrahlung auf, so dass hochenergetische Strahlung für die Untersuchungen notwendig ist. Die Probenzelle muss ebenfalls an die genutzten Drücke angepasst sein. Aus diesem Grund wurde eine Probenzelle entwickelt, welche im Folgenden vorgestellt wird. Die Messungen wurden an unterschiedlichen Messplätzen durchgeführt. Zum einen wurden Messungen an einem D8 Diffraktometer der Firma Bruker AXS an der TU Dortmund durchgeführt. Des Weiteren wurden Messungen an der Beamline ID15A der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) und an der Beamline BW1 am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) durchgeführt. Alle Messplätze und die genutzten Probensysteme werden nun kurz vorgestellt, ebenso wie die Durchführung der Messungen.

### 4.1 Die Probenzellen

#### 4.1.1 Die Probenzelle für die Adsorptionsmessungen

Für die Untersuchungen zur Adsorption von Gasen auf Flüssigkeiten wurde eine Probenzelle verwendet, die für diese Art von Messungen konzipiert und bereits mehrfach erfolgreich verwendet wurde [58, 57]. Abbildung 4.1 zeigt ein Foto der geöffneten Zelle.

Sie ist aus rostfreiem Edelstahl mit quadratischer Grundfläche und einem Innenvolumen von etwa 900 ml. Im Inneren befindet sich ein Probenteller, ebenfalls aus rostfreiem Edelstahl, mit einem Durchmesser von 120 mm und einer Tiefe von 0,3 mm. Als Ein- und Auslassmöglichkeit für den Röntgenstrahl sind gegenüberliegende Fenster ausgespart. Hierauf ist von außen jeweils ein Rahmen aufgeschraubt, der mit Kaptonfolie mit einer Dicke von 50  $\mu\text{m}$  beklebt ist. Die Rahmen der Fenster und der aufgeschraubte Deckel sind mit Vitonringen abgedichtet. Im Deckel befindet sich jeweils ein Ein- und Auslass für das zu nutzende Gas, ein Manometer in der Gaszuleitung zeigt

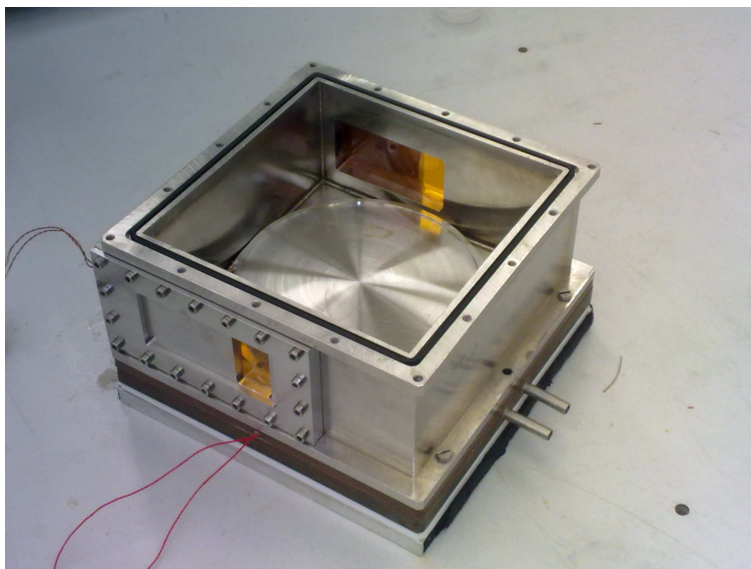


Abbildung 4.1: Foto der offenen Probenzelle für die Messungen zur Adsorption von Gasen auf Flüssigkeiten. An der rechten Seite sieht man die Anschlüsse für den Kühlkreislauf, links die Verkabelung der Pt100 Temperatursensoren und unten die Verkabelung der Heizfolie.



Abbildung 4.2: Foto der Probenzelle für die Adsorptionsmessungen auf dem Diffraktometer der Beamline BW1.

den Gasdruck innerhalb der Zelle an. Außerdem sind am Deckel zwei Pt100 Temperatursensoren zur gleichzeitigen Messung in der Gasphase und in der Flüssigphase angebracht. Die Regelung der Temperatur erfolgt über einen Wärmetauscher unterhalb der Probenzelle, der von Kühlmittel durchflossen wird, und eine Heizfolie zwischen der Probenzelle und dem Wärmetauscher. Somit wird eine Temperaturstabilität innerhalb der Zelle von  $\Delta T \leq 0,02^\circ\text{C}$  erreicht. Der maximale Gasdruck beträgt bei dieser Zelle etwa 5 bar. Weitere Details zu dieser Probenzelle finden sich in Referenz [58].

Abbildung 4.2 zeigt ein Foto der Zelle auf dem Diffraktometer der Beamline BW1.

### 4.1.2 Die Hochdruck-Probenzelle für die Hydratmessungen

Da für einige Messungen zur Hydratbildung an Grenzflächen Drücke von mehr als 5 bar nötig waren, musste für diese Messungen eine neue Probenzelle konstruiert werden. Diese neue Zelle hat ein Innenvolumen von 325 ml. Um den Ansprüchen an die Stabilität gerecht zu werden, bestehen die Wände aus 3,7 cm dickem Edelstahl und es wurde eine runde Form gewählt. Abbildung 4.3 zeigt ein Foto dieser äußeren Edelstahlzelle. Als Fenster für den Röntgenstrahl wurden in die Wände zwei gegenüberliegende konische Öffnungen gedreht. In das Innere ist ein Topf mit einer Wandstärke von 2 mm aus Aluminium eingepasst. Der Aluminium-Topf selbst hat keine Fenster, somit dient die Wand des Innentopfes als Fenstermaterial. Die Wandstärke ist so gewählt, dass ein Röntgenstrahl mit einer Energie von  $E = 70 \text{ keV}$  ohne große Absorptionsverluste die Zelle passieren kann, die Zelle aber Innendrücker bis über 100 bar standhält. Auch bei dieser Zelle sind in dem Deckel jeweils ein Gasein- und -auslass angebracht, zudem zwei Pt100 Temperatursensoren, so dass die Temperatur innerhalb der Zelle sowohl in der Gas- als auch in der Flüssigphase gemessen werden kann. Eine Regelung der Temperatur erfolgt wieder über einen Wärmetauscher unterhalb der eigentlichen Zelle und über eine Heizfolie. Die Stabilität beträgt hier ebenfalls  $\Delta T \leq 0,02^\circ\text{C}$ . Da die Probenzelle für Messungen bei Drücken bis zu 50 bar eingesetzt werden soll, musste sie bis zum dreifachen maximalen Arbeitsdruck, also bis 150 bar auf ihre Funktionsfähigkeit getestet werden. Dieser Test wurde vom TÜV durchgeführt, protokolliert und anschließend eine Betriebserlaubnis für die Zelle ausgestellt. In Abbildung 4.4 ist sie auf dem Diffraktometer der Beamline ID15A an der ESRF zu sehen.

## 4.2 Die Messplätze

### 4.2.1 Labordiffraktometer D8

Ein Teil der Messungen zur Adsorption von Isobutan auf Wasser, auf Wasser-Ethanol-, und auf Wasser-THF-Mischungen wurde am Labordiffraktometer D8advance der Firma Bruker AXS an der TU Dortmund durchgeführt. Ein





Abbildung 4.3: Foto der offenen Hochdruck-Probenzelle für die Messungen zur Hydratbildung an der Wasser-Gas Grenzfläche ohne den Aluminium-Einsatz.

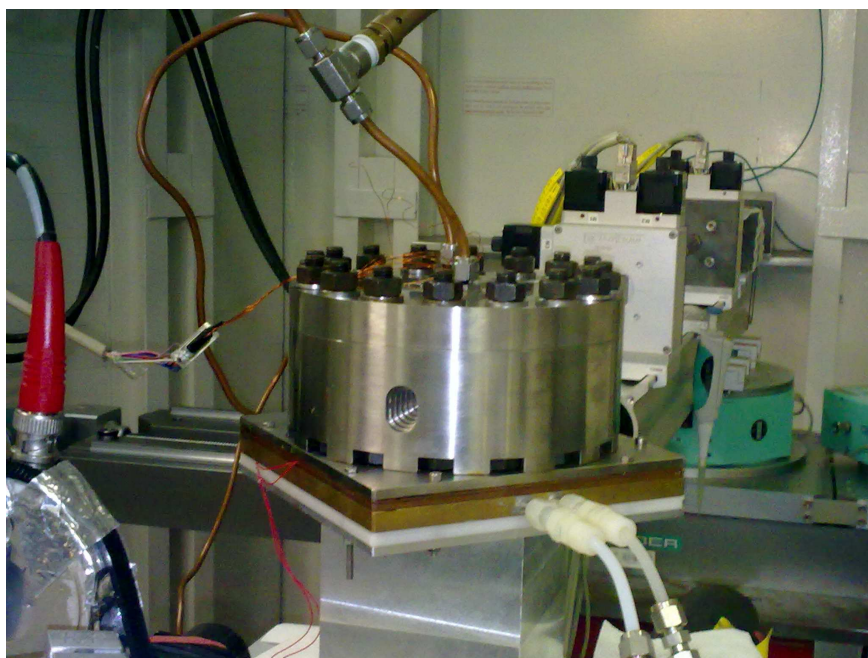


Abbildung 4.4: Foto der Hochdruck-Probenzelle auf dem Diffraktometer an der Beamline ID15A der ESRF.

Foto dieses Diffraktometers zeigt Abbildung 4.5.

Das D8 arbeitet in der  $\theta - 2\theta$  - Geometrie, die Probe muss also nicht bewegt werden, um Ein- und Ausfallswinkel zu variieren, da Röntgenquelle und Detektor um die Probe rotiert werden können.

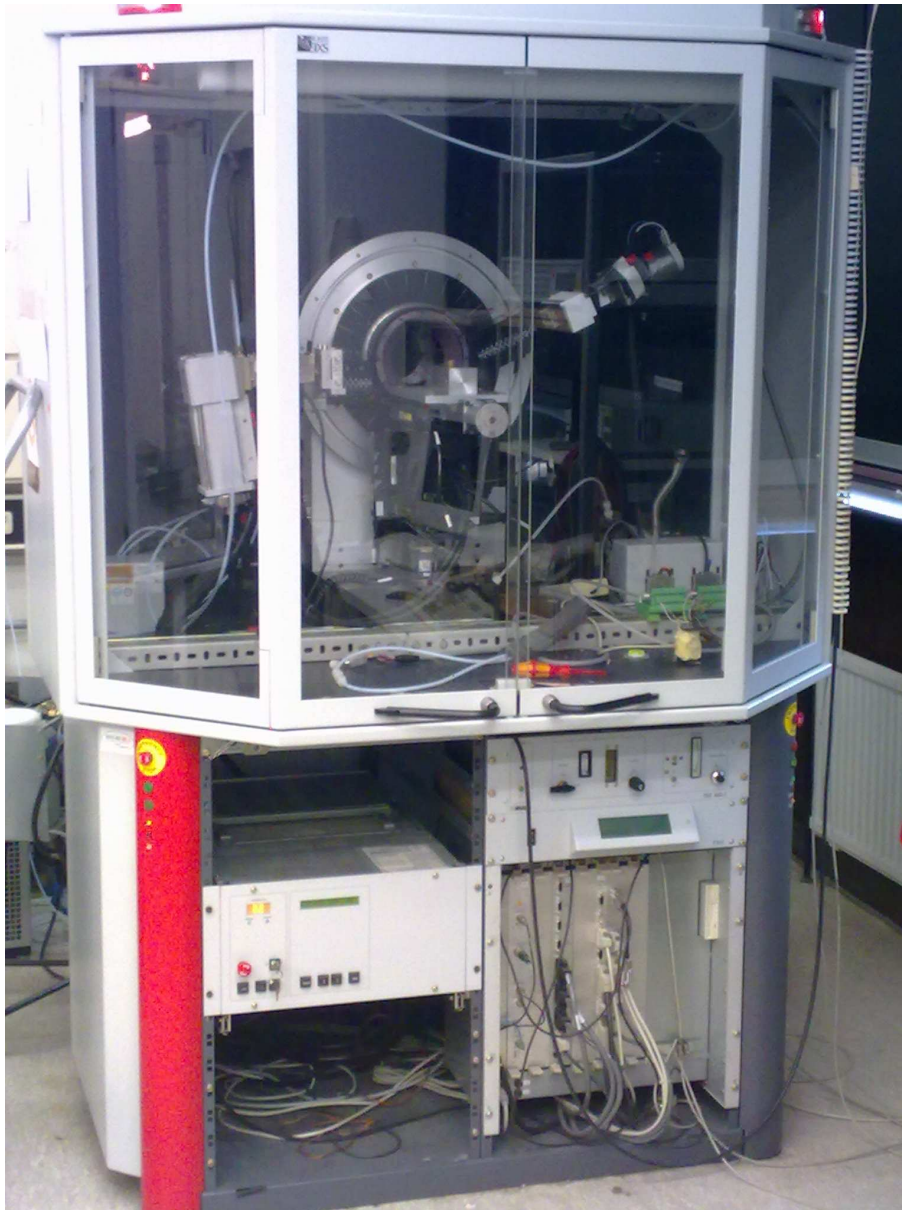


Abbildung 4.5: Foto des D8 Labordiffraktometers am Lehrstuhl E1 an der TU Dortmund.

Als Röntgenquelle dient eine Kupferanode, deren Strahlung durch einen Göbel-Spiegel monochromatisiert wird. Hierbei wird die Kupfer- $K_{\alpha_1}$  Strahlung (mit der Wellenlänge  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) parallelisiert auf die Probe gerichtet.

Durch ein Blendensystem vor der Probe wird der einfallende Strahl auf eine Höhe von 0,1 mm reduziert, die Breite des Strahles beträgt ca. 1 cm. Die Probenzelle steht auf einem Translationstisch, der in alle drei Raumrichtungen verschoben werden kann. Weitere Freiheitsgrade werden bei diesem Diffraktometer nicht unterstützt, sind für die Reflektivitätsmessungen an flüssigen Systemen aber auch nicht nötig. Vor dem Detektor ist ein weiteres Blendensystem installiert, welches diffus gestreute Strahlung unterdrückt und die experimentelle Winkelauflösung der Messungen bestimmt. Bei den hier durchgeführten Messungen ergab sich durch die Einstellungen der Blenden eine Winkelauflösung von  $\Delta\alpha_f = 0,5$  mrad. Zum Schutz des Detektors vor zu starker Bestrahlung ist ein automatisches Absorbersystem eingebaut, welches von der Messsoftware gesteuert wird.

#### 4.2.2 Beamline BW1 an DORIS3 am HASYLAB

Für einen Teil der Messungen zur Gasadsorption auf Flüssigkeiten wurde der Messplatz BW1 am HASYLAB genutzt. Abbildung 4.6 zeigt ein Foto des dortigen Aufbaus.

Die Strahlung wird hier durch einen Undulator am Speicherring DORIS III erzeugt. Das Design ist darauf ausgelegt, die erste bzw. dritte Harmonische des Undulators zu nutzen, diese liegen im Energiebereich zwischen 3 keV und 6 keV bzw. zwischen 9 keV und 15 keV [15].

Die Wellenlängenauswahl erfolgt durch einen Beryllium-Monochromator innerhalb der Experimentierhütte. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die Messungen eine Energie von  $E = 9,51$  keV gewählt. Durch ein Verkippen des Monochromators kann der einfallende Strahl bis zu einem Einfallswinkel von  $\alpha_i = 10^\circ$  auf die Probenoberfläche hinuntergebogen werden. Die Probe, ein NaI-Detektor zur Messung der Reflektivität, sowie diverse Blenden zur Anpassung der Strahleigenschaften folgen hierbei automatisch den Bewegungen des ein- und ausfallenden Strahles. Abbildung 4.7 zeigt eine Schemazeichnung des Diffraktometers für flüssige Oberflächen an der Beamline BW1.

#### 4.2.3 Beamline ID15A an der ESRF

Die Messungen zur Untersuchung der Hydratbildung an Grenzflächen wurden an der Beamline ID15A der ESRF durchgeführt. Abbildung 4.8 zeigt ein Foto des dortigen Diffraktometers für flüssige Oberflächen.

Die Röntgenquelle ist ein asymmetrischer Wiggler mit einer kritischen Energie von  $E_c = 44$  keV [91], der einen Energiebereich bis 500 keV zur Verfügung stellt. Bei den Messungen für diese Arbeit wurde eine Energie von  $E = 69,9$  keV gewählt. Energien unterhalb von 40 keV werden durch einen wassergekühlten Aluminiumabsorber unterdrückt. Der Weiße Strahl wird durch zwei Si-Kristalle in Laue-Geometrie monochromatisiert, dabei wird eine Energieauflösung von  $\Delta E \approx 2 \cdot 10^{-3}$  keV bei einer Energie von  $E = 70$  keV erreicht [66]. Nach der Fokussierung hat der monochromatische Strahl am Ort der Probe eine Größe von  $16 \times 8 \mu\text{m}^2$  (h  $\times$  v). Die Intensität des



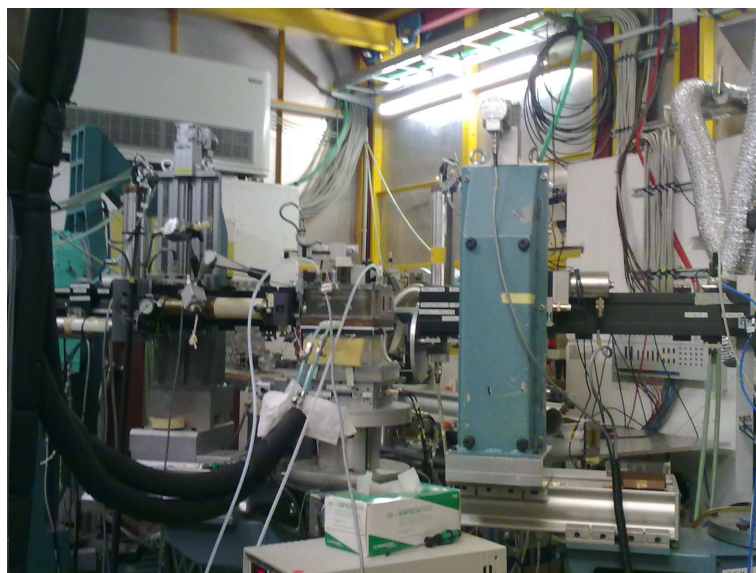


Abbildung 4.6: Foto des Diffraktometers an der Beamline BW1.

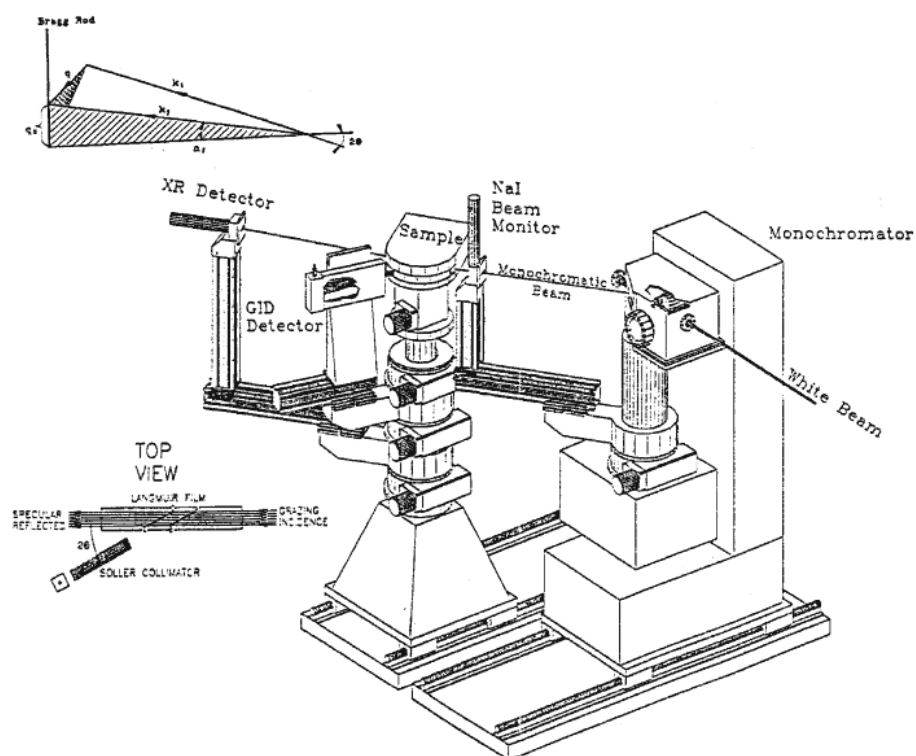


Abbildung 4.7: Schemazeichnung des Diffraktometers für flüssige Oberflächen an der Beamline BW1 am HASYLAB [90].

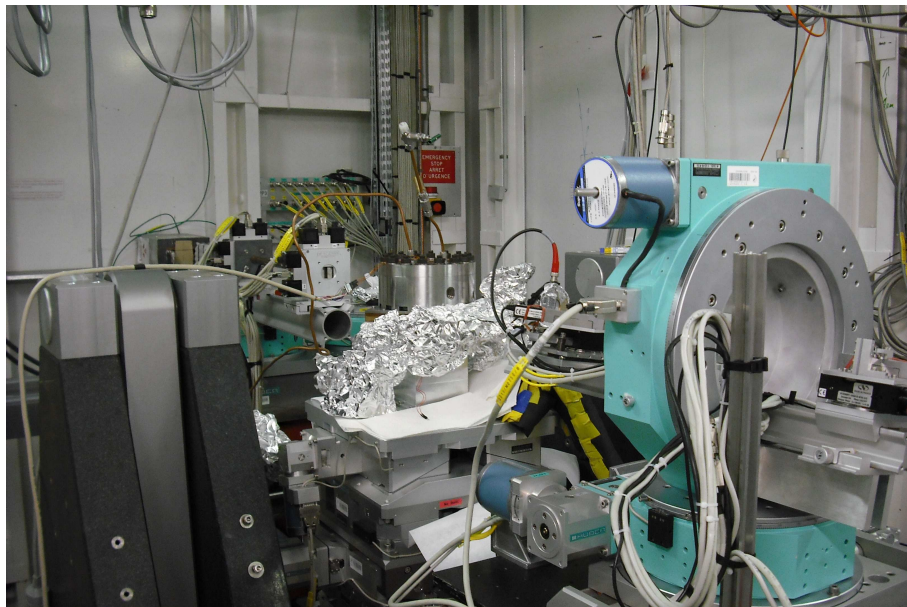


Abbildung 4.8: Foto des Diffraktometers für flüssige Oberflächen an der Beamline ID15A der ESRF.

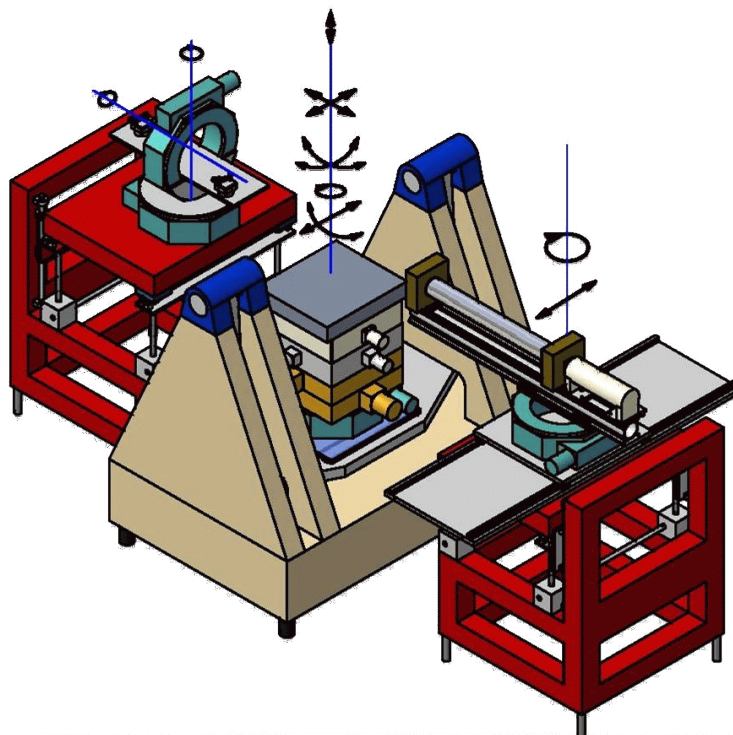


Abbildung 4.9: Schemazeichnung des Diffraktometers an der Beamline ID15A der ESRF [91].

Primärstrahl wird mittels einer Si PIN Diode gemessen. Um Reflektivitätsmessungen an einer flüssigen Oberfläche durchführen zu können, kann der einfallende Strahl mit zwei Si-Kristallen bis zu einem Einfallswinkel von etwa  $\alpha_i = 2^\circ$  auf die Probe hinuntergebogen werden [30]. Anders als bei anderen Setups für flüssige Oberflächen muss hierbei die Probenposition nicht geändert werden, was die dabei auftretenden Störungen der Probenoberfläche vermeidet. Abbildung 4.9 zeigt eine Schemazeichnung dieses Setups.

### 4.3 Verwendete Substanzen

An dieser Stelle soll kurz auf die in dieser Arbeit verwendeten Flüssigkeiten und Gase eingegangen und ihre physikalischen Eigenschaften dargestellt werden.

Bei den meisten Messungen wurde Wasser als Substrat verwendet. Zur Anschauung zeigt Abbildung 4.10 die Struktur eines Wasser-Moleküls. An allen Messplätzen wurde Wasser mit einer Resistivität von  $\rho = 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  aus einer jeweils vorhandenen Millipore-Filteranlage verwendet.

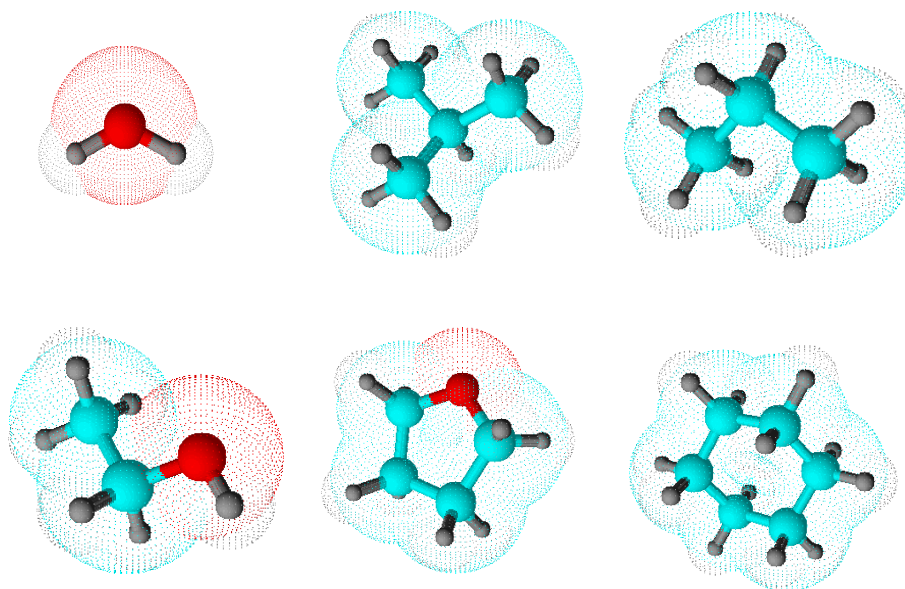


Abbildung 4.10: Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Substanzen im Kugel-Stab-Modell [93], die Sauerstoff-Atome sind jeweils in rot, die Kohlenstoff-Atome in blau, und die Wasserstoff-Atome in grau dargestellt. In der oberen Reihe von links nach rechts: Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ), Isobutan ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), Propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), in der unteren Reihe von links nach rechts: Ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ), THF ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ), Cyclohexan ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ).

Bei den Untersuchungen zur Adsorption von Gasmolekülen auf flüssigen Oberflächen wurde als Gas Isobutan ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) verwendet. Das zu den Alkanen gehörende Isobutan ist ein farbloses, brennbares Gas. Die Struktur ist

in Abbildung 4.10 dargestellt. Im Alltag findet es beispielsweise Verwendung als Treibmittel in Sprühdosen und als Kältemittel in Kühlschränken. Für die hier durchgeführten Untersuchungen eignet sich Isobutan, da es mit einer Löslichkeit von 49 mg/l [92] nahezu unlöslich in Wasser ist. Zudem sind mit dem Kondensationsdruck von  $p_0 = 3,02$  bar bei  $T = 20$  °C [93] die experimentellen Anforderungen zu Aufnahme einer Adsorptionsisothermen hier leicht erfüllt. Das hier verwendete Isobutan hat eine Reinheit von 99,95%. Bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken bildet Isobutan mit Wasser ein Hydrat der Struktur sII [78] (siehe Kapitel 5), weshalb es im Rahmen dieser Arbeit auch für Untersuchungen zur Hydratbildung Verwendung fand. Ein weiteres Alkan, das Hydrat der Struktur sII bildet und während dieser Arbeit untersucht wurde, ist Propan ( $C_3H_8$ ). Eine Abbildung der Struktur von Propan findet sich ebenfalls in Abbildung 4.10. Propan ist wie Isobutan ein farbloses, brennbares Gas, das Anwendung als Treib- und Kältemittel findet, hauptsächlich jedoch verflüssigt als Brenn- und Heizgas genutzt wird. Mit einer Löslichkeit von 75 mg/l [92] ist es ebenfalls nahezu unlöslich in Wasser und besitzt einen niedrigen Kondensationsdruck von  $p_0 = 8,37$  bar bei  $T = 20$  °C [93]. Für diese Arbeit wurde Propan mit einer Reinheit von 99,99% verwendet.

Um die Gasadsorption auf flüssigen Oberflächen in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung des Substrates zu untersuchen, wurden verschiedene Wasser-Ethanol- bzw. Wasser-THF-Mischungen als Substrat benutzt. Die Struktur von Ethanol und THF ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Ethanol ( $C_2H_6O$ ) ist eine farblose, leicht brennbare Flüssigkeit. THF (Tetrahydrofuran,  $C_4H_8O$ ) ist ebenfalls eine farblose, leicht brennbare Flüssigkeit, die zu den zyklischen Ethern gehört. Beides sind wichtige organische Lösungsmittel und nahezu beliebig mit Wasser mischbar [92].

Bei der Untersuchung der Hydratbildung an Grenzflächen wurde im Rahmen dieser Arbeit die Bildung von Xenonhydrat untersucht. Xenon ist ein farbloses, äußerst reaktionsträges, einatomiges Edelgas. Es ist das am seltensten auf der Erde vorkommende nicht-radioaktive Element. Verwendung findet es hauptsächlich in Gasentladungslampen (Automobilindustrie) und als Inhalationsanästhetikum. Mit 660 mg/l [92] ist es geringfügig löslich in Wasser. In dieser Arbeit wurde Xenon der Firma Air Liquide verwendet. Es enthielt Fremdatome mit einer Konzentration  $\leq 45$  ppm. Xenon bildet bei entsprechenden Druck- und Temperaturverhältnissen mit Wasser Hydrat der Struktur sI [78], und zusammen mit Cyclohexan ein Bi-Hydrat der Struktur sII [68]. Cyclohexan ( $C_6H_{12}$ ), ein Cycloalkan, ist oberhalb des Schmelzpunktes von  $T = 6,6$  °C [92] eine farblose Flüssigkeit. Seine Struktur ist in Abbildung 4.10 dargestellt. Es dient als Lösungsmittel für organische Stoffe, ist aber in Wasser praktisch nahezu unlöslich (50 mg/l [92]). Das in dieser Arbeit verwendete Cyclohexan der Firma Aldrich hat eine Reinheit von 99,9%.

In Tabelle 4.1 sind einige weitere für diese Arbeit relevante Eigenschaften der verwendeten Substanzen aufgelistet.



Substanz	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	Molmasse [g/mol]	Oberflächensp. 10°C [mN/m]	Oberflächensp. 25°C [mN/m]
Wasser	1,00	18,02	74,23	71,99
Isobutan (g)	0,003	58,12	-	-
Isobutan (l)	0,59	58,12	11,84	10,10
Propan (g)	0,002	44,10	-	-
Propan (l)	0,58	44,10	8,84	6,98
Ethanol	0,79	46,06	23,22	21,97
THF	0,89	72,11	23,97	21,16
Cyclohexan	0,78	84,16	26,43	24,65
Xenon (g)	0,006	131,29	-	-
Xenon (l)	2,94	131,29	0,44	-

Tabelle 4.1: Übersicht über einige für diese Arbeit relevanten Eigenschaften der verwendeten Flüssigkeiten und Gase [49, 93] bei  $T = 10^\circ\text{C}$ . Der Index (l) steht für die flüssige Phase, (g) steht für die gasförmige Phase.

## 4.4 Durchführung und Auswertung der Messungen

Die Durchführung der Messungen verlief an allen Messplätzen nahezu gleich. Zunächst wurde das flüssige Substrat in der Probenzelle präpariert, so dass sich ein Meniskus bildete. Danach wurde die Zelle verschlossen und etwa fünf Minuten, je nach Messplatz, mit Helium bzw. Stickstoff gespült, um eine Messung der freien Substratoberfläche zu erhalten. Die Probe wurde so präpariert, dass die zu untersuchende Grenzfläche exakt auf der Höhe des einfallenden Strahles war, der parallel zur Probenoberfläche ausgerichtet wurde. Nach der Messung der Reflektivität des freien Substrates als Referenz wurde die Probenzelle einige Minuten mit dem für die Messreihe vorgesehenen Gas gespült, um andere Gasatome aus der Zelle zu entfernen. Vor den Messungen wurde einige Zeit gewartet, bis sich der Druck und die Temperatur stabilisiert hatten. Die Reflektivitätsmessungen wurden ein bis mehrere Male wiederholt, erst danach wurde der Gasdruck innerhalb der Zelle an den nächsten Messpunkt angepasst. Im Anschluss an die eigentlichen Messungen wurde jeweils der zugehörige Untergrund gemessen. Dazu wurde am D8 und an der Beamline BW1 der Detektor um einen kleinen Winkel  $\Delta\alpha_f$  verfahren und die longitudinal-diffuse Streuung als Untergrund gemessen. An der Beamline ID15A wurde der Detektor um einen kleinen Betrag horizontal aus der Reflektionsebene gefahren und dort der Untergrund bestimmt.

Für die Auswertung mussten die Reflektivitätsmessungen aufbereitet werden. Da die Messungen nicht über den kompletten Winkelbereich bei konstanten Absorberwerten durchgeführt wurden, mussten die Messwerte in den jeweiligen Bereichen an den verwendeten Absorber angepasst werden. Hierzu wurden während der Messung kleine Winkelbereiche überlappend mit verschiedenen Absorberwerten gemessen, und im Anschluss die Messwerte jeweils bereichsweise mit dem entsprechenden Absorberfaktor multipliziert, so

dass die überlappenden Bereiche übereinstimmten. Im nächsten Schritt wurde der gemessene Untergrund, der komplett ohne Absorber gemessen wurde, von den Daten abgezogen.

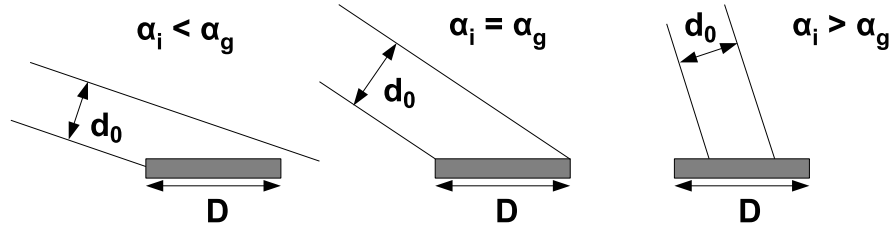


Abbildung 4.11: Unterhalb des Geometriewinkels  $\alpha_g$  trifft nicht der gesamte einfallende Strahl auf die Probe, daher ist in diesem Bereich eine Korrektur der Messwerte nötig.

Des Weiteren musste eine Korrektur bezüglich des Geometriewinkels durchgeführt werden. Bei sehr kleinen Winkeln trifft nicht der komplette Strahl auf die Probe, wodurch die gemessene Intensität verringert wird. Abbildung 4.11 verdeutlicht diesen Zusammenhang. Die Messdaten mussten unterhalb des Geometriewinkels  $\alpha_g = \arcsin \frac{d_0}{D}$  (mit der Strahlhöhe  $d_0$  und dem Probedurchmesser  $D$ ) also entsprechend korrigiert werden. Hierzu wird die Reflektivität mit dem Faktor

$$g = \begin{cases} 1 & \text{für } \alpha \geq \alpha_g \\ \frac{\sin \alpha}{\sin \alpha_g} & \text{für } \alpha < \alpha_g \end{cases} \quad (4.1)$$

multipliziert.

# Kapitel 5

## Hydratbildung an Grenzflächen

Das Verständnis der Bildung von Hydraten ist von großer Relevanz, auf der einen Seite um Hydrat kontrolliert bilden zu können, auf der anderen Seite um Hydratbildung kontrolliert verhindern zu können.

Bisher existieren verschiedene Modelle zur Beschreibung der Hydratbildung auf molekularer Ebene, deren wesentlicher Unterschied in der Vorhersage von Vorstrukturen bei der Bildung von Hydraten besteht. Die Größe dieser Vorstrukturen sollte in der Größenordnung einiger Angström liegen. Jedoch ist es bisher nicht gelungen, eines der Modelle endgültig experimentell zu bestätigen oder zu widerlegen. Viele Untersuchungen zur Hydratbildung waren auf Grund experimenteller Einschränkungen bisher nicht in der Lage, den initialen Prozess auf molekularer Ebene zu beobachten oder konnten keines der Modelle bevorzugen [18, 38, 39]. Neutronenreflektivitätsmessungen einer Wasser-Methan Grenzfläche wurden dahingehend interpretiert, eine Aufrauung der Grenzfläche als Auftreten von Hydratvorstrukturen zu sehen [37]. Vergleicht man diese Daten jedoch mit Röntgenreflektivitätsmessungen einer Wasser-CO<sub>2</sub> Grenzfläche [46] ergibt sich ein ähnlicher Verlauf. Hierbei konnte das Auftreten von Vorstrukturen auf Grund der besseren Auflösung durch den größeren messbaren Wellenvektorübertrag im Vergleich zu Neutronenreflektivitätsmessungen jedoch nicht bestätigt werden.

Da der Prozess der Hydratbildung an der Grenzfläche zwischen Wasser und Gastmolekülen stattfindet [20, 54, 80] ist die Röntgenreflektivität eine ausgezeichnete Methode zur Untersuchung, ob es hier zur Bildung von Vorstrukturen kommt.

Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Grenzflächen zwischen Wasser und möglichen Hydratbildnern mittels Röntgenreflektivitäten untersucht. Als Gastmoleküle wurden die beiden Alkane Isobutan und Propan, sowie das Edelgas Xenon gewählt. Zusätzlich wurde die Bildung eines Bi-Hydrates aus Cyclohexan und Xenon untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen werden im Folgenden vorgestellt und im Rahmen der Theorien zur Hydratbildung diskutiert.

## 5.1 Messungen zur Hydratbildung an Grenzflächen

Die Messungen zur Hydratbildung an flüssig-gasförmig und flüssig-flüssig Grenzflächen im Rahmen dieser Arbeit wurden an der Beamline ID15A an der ESRF in Grenoble durchgeführt. Einen Überblick über diese Beamline und den Messplatz gibt Kapitel 4.2.3. Die genutzte Probenzelle wird in Kapitel 4.1 vorgestellt. Eine Auflistung der zur Auswertung der Reflektivitäten nötigen Eigenschaften der untersuchten Materialien findet sich in Tabelle 5.1.

	Dispersion $\delta \cdot 10^8$	Absorption $\beta \cdot 10^{11}$	Moleküldurch- messer [Å]	Oberflächenspan- nung $\gamma$ [mN/m]
Wasser	4,67	3	3,86	74,23
Isobutan (l)	2,86	2	6,50	11,84
Propan (l)	2,64	1	6,28	8,84
Xenon (l)	6,55	136	4,58	0,44
Xenon (g)	0,08	0,01	4,58	-

Tabelle 5.1: Eigenschaften der untersuchten Materialien bei der hier verwendeten Energie  $E = 69,9$  keV der Röntgenstrahlung und  $T = 10^\circ\text{C}$  [8, 49, 78, 93]. Der Index (l) steht für die flüssige Phase, der Index (g) für die gasförmige Phase.

### 5.1.1 Die Wasser - Alkan Grenzfläche

Zur Präparation der Wasser-Alkan Grenzflächen wurde zunächst Wasser in die Probenzelle gegeben. Danach wurde die Zelle verschlossen und mit dem entsprechenden Gas, Isobutan bzw. Propan, für einige Minuten gespült. Dadurch ist sichergestellt, dass unerwünschte Restatome aus der Gasphase oberhalb des Wasser entfernt wurden. Nun wurde der Gasdruck des Alkans über den jeweiligen Kondensationsdruck erhöht, um eine flüssige Phase zu erzeugen. Vor den jeweiligen Reflektivitätsmessungen wurde gewartet, bis sich ein Gleichgewicht innerhalb der Probenzelle eingestellt hat. Als Kriterien wurden hierbei die Stabilität der Temperatur, des Druckes und der Höhe der Grenzfläche betrachtet.

An der Wasser-Isobutan-Grenzfläche wurden Messungen bei  $T = 2^\circ\text{C}$  und  $p = 1,69$  bar, bzw. bei  $T = 10^\circ\text{C}$  und  $p = 2,21$  bar durchgeführt. Isobutanhidrat ist bei  $T = 2^\circ\text{C}$  oberhalb eines Druckes von  $p = 1,55$  bar stabil, bei  $T = 10^\circ\text{C}$  wären bereits 405 bar zur Hydratstabilität nötig [78]. Somit liegt bei den Messungen an der Wasser-Isobutan Grenzfläche eine Messung innerhalb und eine Messung außerhalb des Hydratstabilitätsbereiches.

An der Wasser-Propan Grenzfläche wurden Messungen bei einer Temperatur von  $T = 2^\circ\text{C}$  und  $p = 5,05$  bar durchgeführt. Propanhydrat ist bei dieser Temperatur ab einem Druck von  $p = 2,49$  bar stabil [78], somit liegt man bei dieser Messung innerhalb des Hydratstabilitätsbereiches.



Aus den Grenzflächenspannungen  $\gamma$  zwischen Wasser und den Alkanen lassen sich die theoretischen Kapillarwellenrauheiten  $\sigma_{\text{cw}}$  dieser Grenzflächen bestimmen (siehe Kapitel 3.1.2). Zusätzlich zur Kapillarwellenrauheit besitzt die Grenzfläche nach Gleichung 3.15 eine intrinsische Rauheit  $\sigma_{\text{int}}$ . Diese ist hier durch den Gyrationradius der Moleküle bestimmt [51]. Damit ergeben sich die theoretischen effektiven Rauheiten der Wasser-Isobutan Grenzflächen zu  $\sigma_{\text{eff, iso, 2}^\circ\text{C}} = 3,76 \text{ \AA}$  bei  $2^\circ\text{C}$ , bzw.  $\sigma_{\text{eff, iso, 10}^\circ\text{C}} = 3,78 \text{ \AA}$  bei  $10^\circ\text{C}$ . Die effektive Rauheit der Wasser-Propan Grenzfläche ergibt sich zu  $\sigma_{\text{eff, prop, 2}^\circ\text{C}} = 3,66 \text{ \AA}$ .

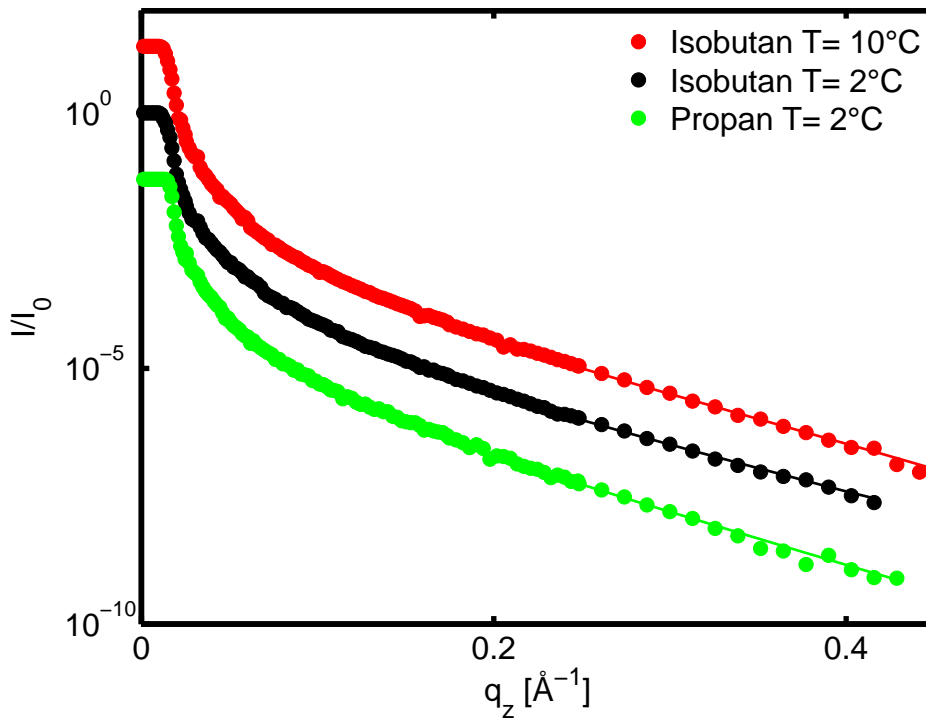


Abbildung 5.1: Messdaten der Wasser-Isobutan und Wasser-Propan Grenzflächen. Die Punkte stellen die experimentellen Reflektivitätsdaten dar, die durchgezogene Linie ist eine Anpassung nach Gleichung 2.48. Zur besseren Darstellung sind die einzelnen Reflektivitäten vertikal gegeneinander verschoben.

In Abbildung 5.1 sind die gemessenen Reflektivitäten der Wasser-Isobutan und Wasser-Propan Grenzflächen dargestellt. Die experimentell ermittelten Daten sind als Punkte abgebildet, die durchgezogenen Linien sind Anpassungen der Daten mit Gleichung 2.48. Eigentlich müsste eine Anpassung der Daten nach Gleichung 3.22 erfolgen, also unter Berücksichtigung der unvollständigen Gammafunktion. Jedoch zeigt ein Vergleich der beiden Gleichungen 3.22 und 2.48, dass die Unterschiede so gering sind, dass sie keinen Einfluss auf das Ergebnis haben (siehe Kapitel 2.6). Die Daten lassen sich durch ein Modell mit einer einzelnen Grenzfläche beschreiben, insbesondere

wird dieses deutlich, wenn man die Daten auf die Fresnel-Reflektivität normiert gegen  $q_z^2$  aufträgt (Abbildung 5.2). Die konstante Steigung in dieser Darstellung zeigt, dass es sich um eine einzelne mit einer Rauheit  $\sigma$  modellierte Grenzfläche handelt (siehe Gleichung 2.48).

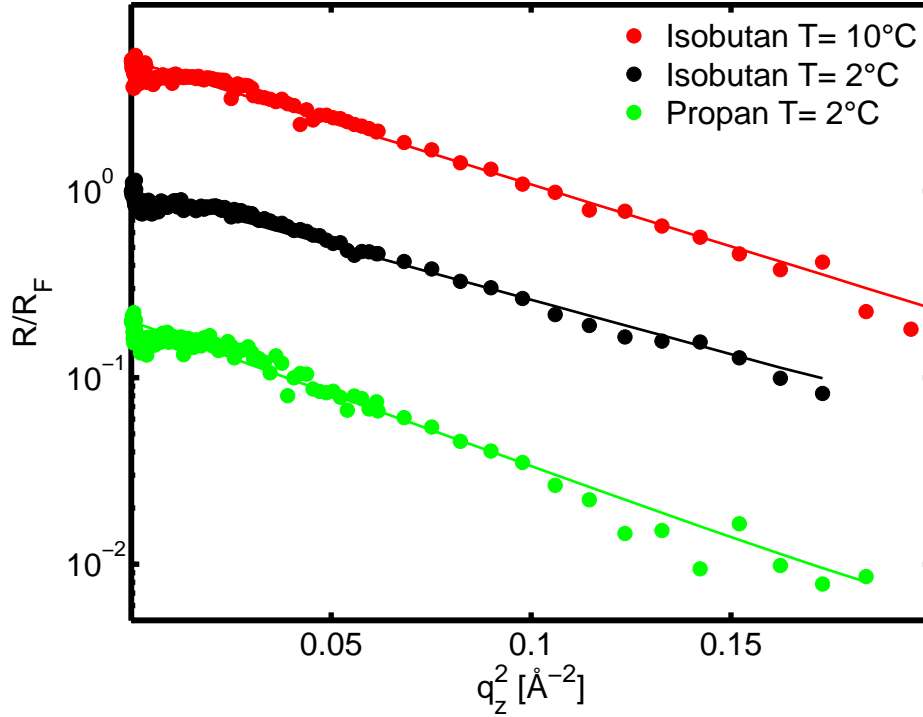


Abbildung 5.2: Reflektivitäten der Wasser-Isobutan und der Wasser-Propen Grenzflächen normiert auf die Fresnel-Reflektivitäten aufgetragen gegen  $q_z$ . Die Punkte geben die gemessenen Daten wieder, die Linien sind eine Anpassung nach Gleichung 2.48. Die Steigung der Geraden ergibt die Rauheit  $\sigma_{\text{exp}}$  der jeweiligen Grenzfläche.

	$\gamma$ [mN/m]	$\sigma_{\text{cw}}$ [Å]	$\sigma_{\text{int}}$ [Å]	$\sigma_{\text{eff}}$ [Å]	$\sigma_{\text{exp}}$ [Å]
Isobutan 2°C	51,79	3,49	1,42	3,76	$3,70 \pm 0,2$
Isobutan 10°C	52,55	3,51	1,42	3,78	$3,94 \pm 0,2$
Propan 2°C	51,50	3,49	1,11	3,66	$4,26 \pm 0,2$

Tabelle 5.2: Übersicht der theoretischen [51] und experimentellen Rauheiten der Wasser-Isobutan und Wasser-Propen Grenzflächen, sowie der entsprechenden Grenzflächenspannungen [88].

In Tabelle 5.2 sind die experimentell ermittelten Rauheiten  $\sigma_{\text{exp}}$  mit den aus dem Kapillarwellenmodell abgeleiteten Rauheiten der Wasser-Isobutan und Wasser-Propen Grenzflächen verglichen. Für Isobutan sind die gemessenen

Rauheiten in Übereinstimmung mit den Vorhersagen des Kapillarwellenmodells [9], wenn man eine intrinsische Rauheit in der Größe des Gyrationradius einführt [51]. Für Propan ist dies nicht der Fall, eine Abweichung von diesem Modell wurde auch für Oktan festgestellt, bisher aber nicht aufgelöst [51]. Die ermittelten Gyrationsradien liegen hier unterhalb der C-C Bindungslänge von  $d = 1,54 \text{ \AA}$ . Somit ist anzunehmen, dass die Berechnung nach Referenz [51] nur für langkettige Alkane gültig ist. Die Annahme einer größeren intrinsischen Rauheit  $\sigma_0$  etwa in der Größenordnung der C-C Bindungslängen, führt zu größeren effektiven Rauheiten, wie sie auch hier gemessen wurden.

Die Struktur der Grenzfläche der hier untersuchten Wasser-Alkan Systeme ist insbesondere unter Bedingungen, die Hydratbildung ermöglichen, nicht verschieden von der Grenzfläche unter Bedingungen, die Hydratbildung nicht ermöglichen. Somit ist hier kein Indiz für Hydratvorstrukturen, wie zum Beispiel eine Aufrauung der Grenzfläche oder die Formation einer zusätzlichen Schicht, gegeben.

Während dieser Messungen unter Bedingungen, die Hydratbildung ermöglichen, wurde innerhalb mehrerer Stunden keine makroskopische Hydratbildung beobachtet. Dieses ist im Einklang mit der Vorhersage langer Induktionszeiten für Isobutan- bzw. Propanhydrat [78].

### 5.1.2 Die Wasser - Xenon Grenzfläche

Die Präparation der Wasser-Xenon Grenzflächen verlief ähnlich wie die Präparation der Wasser-Alkan Grenzflächen. Nachdem Wasser in die Probenzelle gegeben wurde, wurde diese für einige Minuten mit Xenon gespült. Danach wurden Messungen bei einer Temperatur von  $1^\circ\text{C}$  und Xenon-Drücken von 1 bis 4 bar, bei einer Temperatur von  $5,5^\circ\text{C}$  und Drücken von 1 bis 4 bar, und bei einer Temperatur von  $9^\circ\text{C}$  und Xenon-Drücken von 1 bis 6 bar durchgeführt. Bei diesen Temperaturen beträgt der Stabilitätsdruck für Xenonhydrat  $p_{1^\circ\text{C}} = 1,74 \text{ bar}$ ,  $p_{5,5^\circ\text{C}} = 2,71 \text{ bar}$  bzw.  $p_{9^\circ\text{C}} = 3,80 \text{ bar}$  [78]. Der Kondensationsdruck von Xenon liegt bei diesen Temperaturen mit  $p > 42 \text{ bar}$  weit oberhalb des Stabilitätsdruckes von Xenonhydrat [93]. Bei weiterer Druckerhöhung kam es jeweils innerhalb kurzer Zeit zur Bildung großer Mengen kristallinen Hydrates, so dass bei höheren Drücken Reflektivitätsmessungen nicht möglich waren. Abbildung 5.3 zeigt ein Beispiel dieser makroskopischen Hydratmengen am Ende einer Messreihe.

Abbildung 5.4 zeigt die gemessenen Reflektivitäten an diesen Grenzflächen für ausgewählte Drücke. Die Daten lassen sich nicht zufriedenstellend mit Gleichung 2.48 anpassen.

Trägt man die Daten wieder normiert auf die Fresnel-Reflektivität gegen  $q_z^2$  auf (Abbildung 5.5), zeigt sich, dass diese Darstellung keine Geraden ergibt. Die durchgezogenen Linien in den Abbildungen 5.4 und 5.5 sind Anpassungen, bei denen mit Hilfe des Effektive Dichte Modells eine zusätzliche Schicht zwischen Wasser und dem Xenon angenommen wurde. Diese Schicht hat jeweils eine Dispersion, deren Wert zwischen dem von Wasser und flüssigem Xenon liegt. Damit ergeben sich die in Abbildung 5.6 gezeigten Elektronendichteprofile.

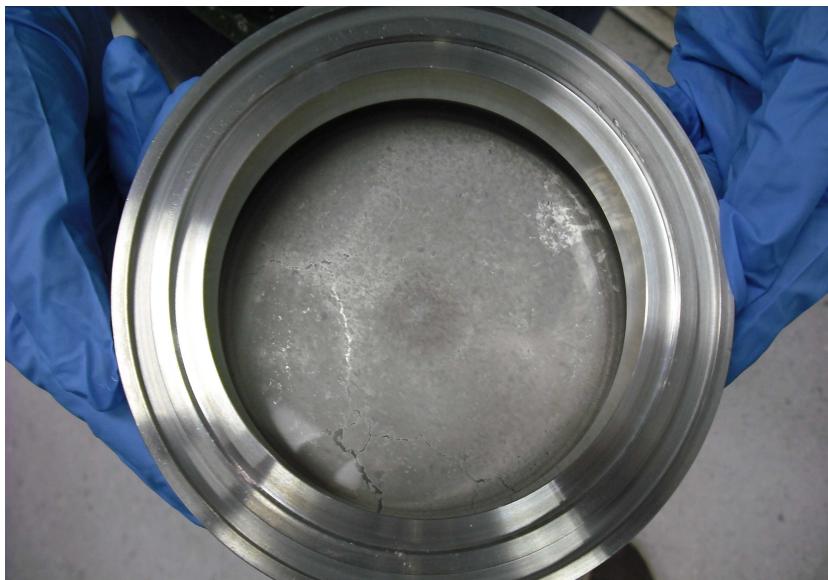


Abbildung 5.3: Xenonhydrat in der geöffneten Probenzelle am Ende einer Messreihe.

Die Dispersion von flüssigem Xenon wurde jeweils als gestrichelte Linie eingezeichnet. Man erkennt, dass diese nicht erreicht wird. Somit kann ausgeschlossen werden, dass es sich bei dieser Schicht um adsorbiertes Xenon handelt. Ebenfalls kann ausgeschlossen werden, dass es sich hierbei um Hydratkäfige oder -vorstrukturen handelt, da diese Schicht auch bei Bedingungen auftritt, die Hydratbildung nicht ermöglichen. Somit ist es naheliegend, dass es sich um eine Mischung aus Wasser und darin gelöstem Xenon handelt. Die Dicke  $d$  dieser Schicht und des Überganges  $\sigma_1$  zum reinen Wasser sind dabei nahezu unabhängig von den Temperatur- und Druckbedingungen (siehe Abbildung 5.6). Tabelle 5.3 fasst diese Daten für ausgewählte Drücke zusammen. Die Unterschiede sind das Resultat von Teilchen-Fluktuationen zwischen dem Bereich hoher Xenon-Konzentration und dem Wasser. Zudem gibt es hier keine klare Grenzfläche, was die exakte Angabe von Schichtdicken erheblich erschwert.

Die Löslichkeit von Xenon in Wasser beträgt 660 mg/l [92], das entspricht in einer Lösung einem Xenon-Anteil von etwa 0,01%. Berechnet man aus den maximalen Dispersionen, die sich aus den Profilen ergeben, den Xenon-Anteil in dieser Schicht mittels einer Linearkombination der Dispersionen von Wasser und Xenon, ergibt sich ein Wert von  $31 \pm 7$  %. Aus der Belegung der Käfige von Xenonhydrat bei diesen Bedingungen ergibt sich ein Xenonanteil im Hydrat von 14,1 %. Es bildet sich also eine mit Xenon stark übersättigte Schicht an der Grenzfläche. Zusammen mit der Tatsache, dass sich während der Messreihen an den Wasser-Xenon Grenzflächen bei entsprechenden Drücken immer makroskopische Mengen Hydrat gebildet haben, lässt sich hieraus schließen, dass die mit Xenon übersättigte Zwischenschicht

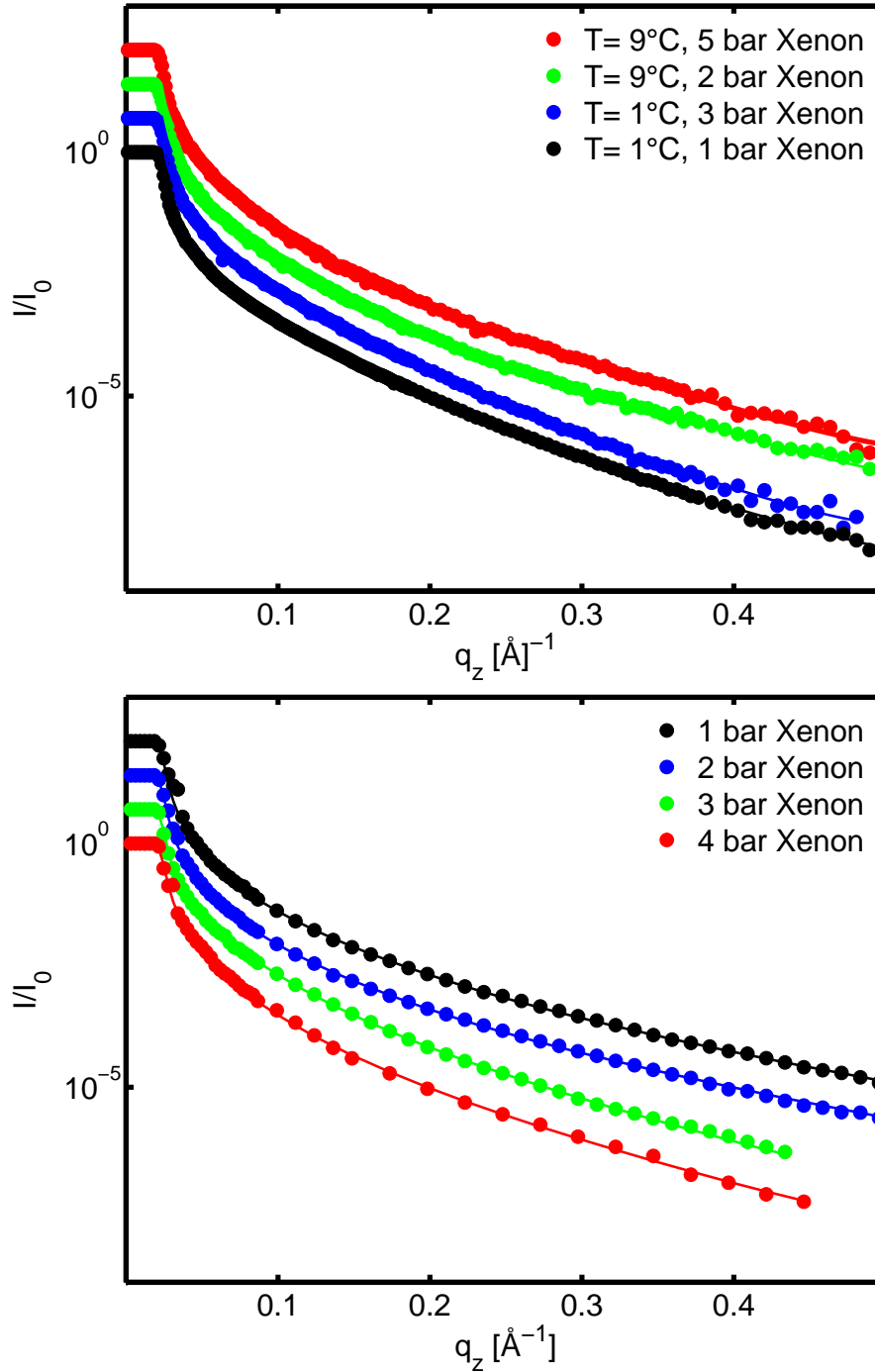


Abbildung 5.4: Röntgenreflektivitäten der Wasser-Xenon Grenzflächen. Obere Abbildung bei  $T = 1^\circ\text{C}$  und  $T = 9^\circ\text{C}$  bei verschiedenen Drücken, untere Abbildung bei  $T = 5,5^\circ\text{C}$ .

an der Grenzfläche eine makroskopische Hydratbildung auslösen kann. Systeme, die keine solche Schicht zeigen, wie Propan oder Isobutan, zeigen keine spontane Hydratbildung.

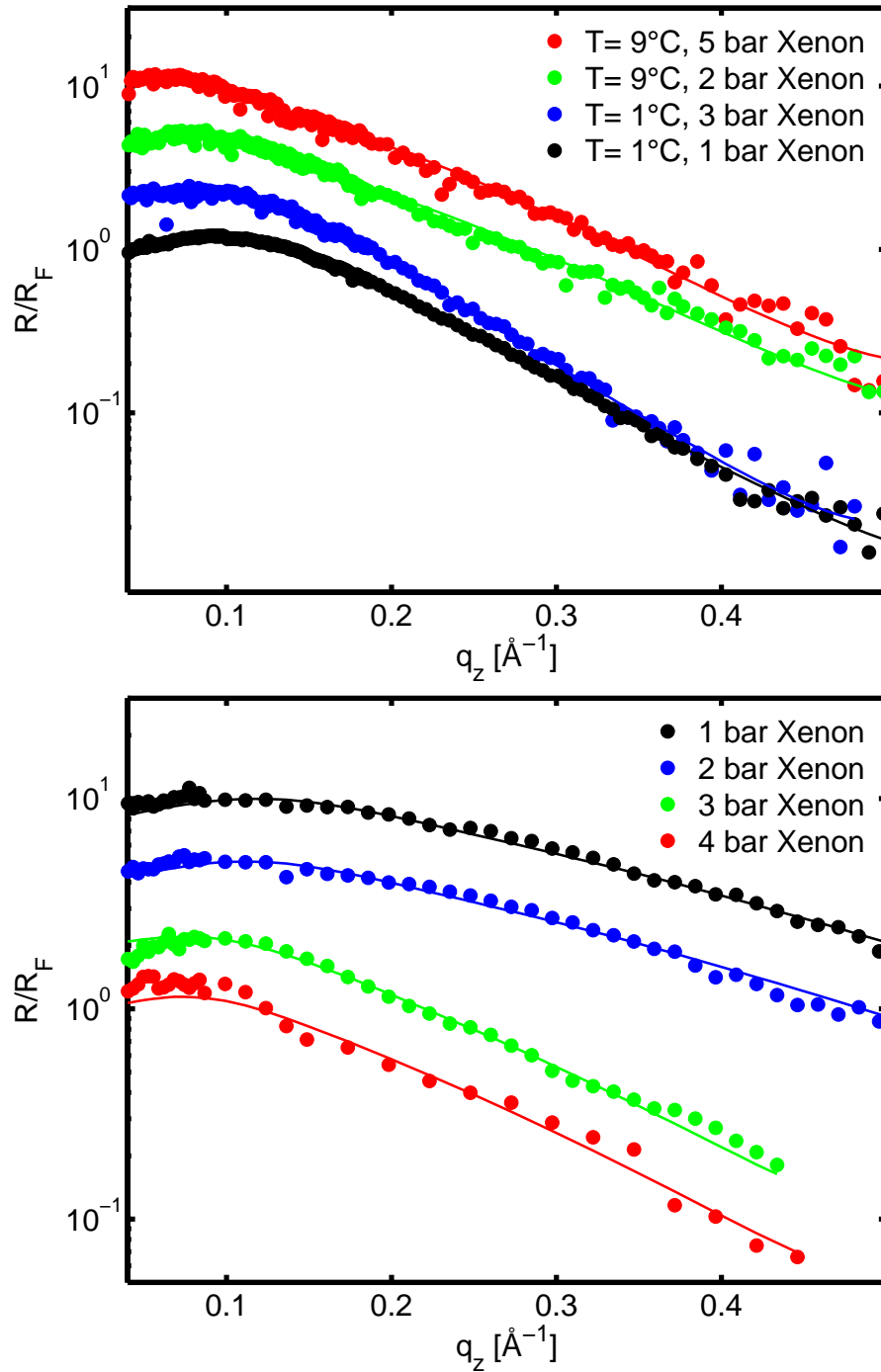


Abbildung 5.5: Auf die Fresnel-Reflektivitäten normierte Röntgenreflektivitäten der Wasser-Xenon Grenzflächen. Punkte sind die experimentellen Werte, die durchgezogenen Linien sind eine Anpassung mit einem Modell mit einer zusätzlichen Schicht zwischen Wasser und Xenon. Obere Abbildung:  $T = 1^\circ\text{C}$  und  $T = 9^\circ\text{C}$  bei verschiedenen Drücken, untere Abbildung:  $T = 5,5^\circ\text{C}$ .

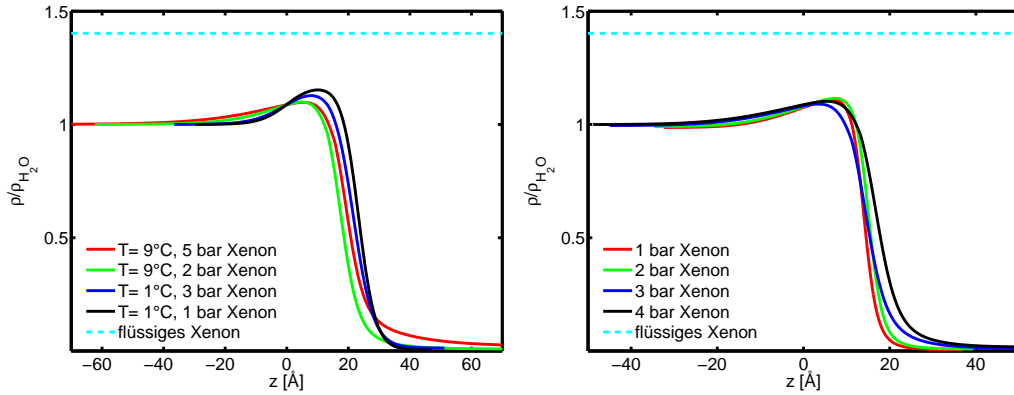


Abbildung 5.6: Elektronendichteprofile der Wasser-Xenon Grenzflächen bei  $T = 1^\circ\text{C}$  und  $T = 9^\circ\text{C}$  (links) bzw.  $T = 5,5^\circ\text{C}$  (rechts) bei verschiedenen Drücken. Die Profile wurden jeweils auf den Dispersionswert von Wasser normiert.

$T [^\circ\text{C}]$	$p [\text{bar}]$	$\delta/\delta_{\text{H}_2\text{O}}$	$\sigma_1 [\text{\AA}]$	$d [\text{\AA}]$
$1^\circ\text{C}$	1 bar	$1,15 \pm 0,05$	$10 \pm 3$	$12 \pm 4$
$1^\circ\text{C}$	3 bar	$1,13 \pm 0,05$	$10 \pm 4$	$19 \pm 7$
$5,5^\circ\text{C}$	1 bar	$1,11 \pm 0,05$	$16 \pm 4$	$20 \pm 12$
$5,5^\circ\text{C}$	4 bar	$1,10 \pm 0,05$	$11 \pm 2$	$15 \pm 6$
$9^\circ\text{C}$	2 bar	$1,10 \pm 0,05$	$16 \pm 1$	$23 \pm 2$
$9^\circ\text{C}$	5 bar	$1,10 \pm 0,05$	$20 \pm 10$	$36 \pm 22$

Tabelle 5.3: Dicke  $d$  und Dispersion  $\delta$  der Schicht an der Grenzfläche, sowie die Dicke  $\sigma_1$  des Übergangs von der Schicht zum reinen Wasser, für ausgewählte Drücke.

### 5.1.3 Die Wasser - Cyclohexan Grenzfläche

Die Präparation für die Messungen an den Wasser-Cyclohexan Grenzflächen war ein wenig aufwändiger als bei den bisherigen Grenzflächen. Zunächst musste eine stabile flüssig-flüssig Wasser-Cyclohexan Grenzfläche erzeugt werden. Dazu wurden wieder Wasser in die Probenzelle gegeben, und anschließend Cyclohexan darauf pipetiert. Um eine Referenz der reinen Wasser-Cyclohexan Grenzfläche ohne Xenon zu bekommen wurde die Probenzelle mit Helium gespült und die Reflektivität der Grenzfläche gemessen. Die Temperatur wurde auf  $T = 9^\circ\text{C}$  festgelegt, um einen genügend großen Abstand zum Gefrierpunkt von Cyclohexan bei  $T = 6,6^\circ\text{C}$  [92] sicherzustellen. Das Ergebnis dieser Messung, sowie das sich daraus ergebende Dispersionsprofil ist in Abbildung 5.7 dargestellt.

Zur Anpassung der Daten ist es nicht ausreichend, von einer durch Kapillarwellen modellierten Grenzfläche auszugehen. Wie in dem Profil ersichtlich, muss eine Zwischenschicht zwischen Wasser und Cyclohexan angenommen werden, deren Dispersion höher ist als die von Wasser.

Cyclohexan hat eine ringförmige Struktur (siehe Abbildung 4.10) in unterschiedlichen Konformationen. Dieses legt nahe, dass sich die Cyclohexan-



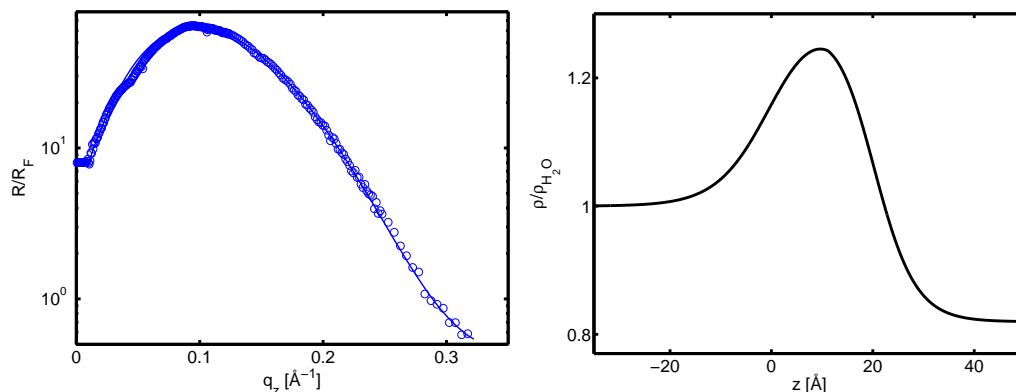


Abbildung 5.7: Auf die Fresnel-Reflektivität normierte Reflektivität der Wasser-Cyclohexan Grenzfläche bei  $T = 9^\circ\text{C}$  (links) und das sich daraus ergebende Dispersionsprofil (rechts). Deutlich ist die Schicht an der Grenzfläche zu sehen.

Moleküle an der Grenzfläche in einer Weise anordnen könnten, dass sich eine schichtähnliche Struktur bildet. Eine genauere Analyse dieses Phänomens soll in Zukunft erfolgen.

Eine weitere mögliche Erklärung ist eine Ansammlung von Verunreinigungen der Probenzelle an der Grenzfläche. Da die hier zu sehende Schicht aber bei mehreren unabhängigen Messungen reproduzierbar war, kann dieses nahezu ausgeschlossen werden. Die Herkunft dieser Zwischenschicht lässt sich hier somit nicht abschließend klären.

Um die Hydratbildung an der Wasser-Cyclohexan Grenzfläche zu untersuchen, wurde im weiteren Verlauf erst mit Xenon gespült, und dann verschiedene Xenon-Drücke eingestellt. Bei unterschiedlichen Drücken wurden Reflektivitäten der Grenzfläche gemessen. Diese sind, normiert auf die Fresnel-Reflektivitäten, in Abbildung 5.8 dargestellt.

In Abbildung 5.9 sind die aus diesen Daten erhaltenen Dispersionsprofile zu sehen. Es wird deutlich, dass sich hier an der Grenzfläche eine Schicht befindet, die eine höhere Dispersion als Wasser aufweist. Bei den Messungen an der Wasser-Cyclohexan Grenzfläche ohne Xenon ist diese Schicht ebenfalls zu sehen. Anders als dort geht im System mit Xenon die Dispersion aber nicht auf den Volumenwert von Cyclohexan zurück (dieser ist in Abbildung 5.9 als gestrichelte grüne Linie eingezeichnet). Diese deutet auf im Cyclohexan gelöstes Xenon hin.

Auch in diesem System kommt es bei weiterer Druckerhöhung spontan zur Bildung makroskopischer Mengen Hydrat.



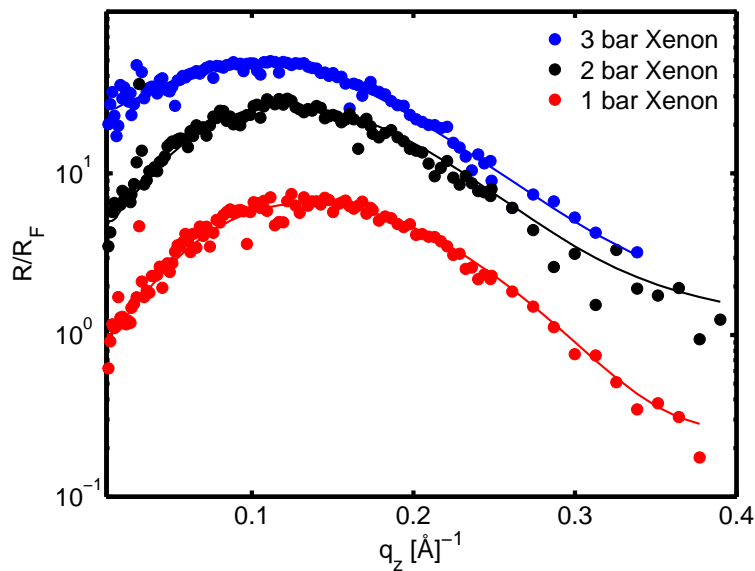


Abbildung 5.8: Auf die Fresnel-Reflektivitäten normierte Reflektivitäten der Wasser-Cyclohexan Grenzfläche mit Xenon bei verschiedenen Drücken. Punkte sind die experimentellen Werte, die durchgezogenen Linien sind eine Anpassung mit Hilfe des Effektive Dichte Modells.

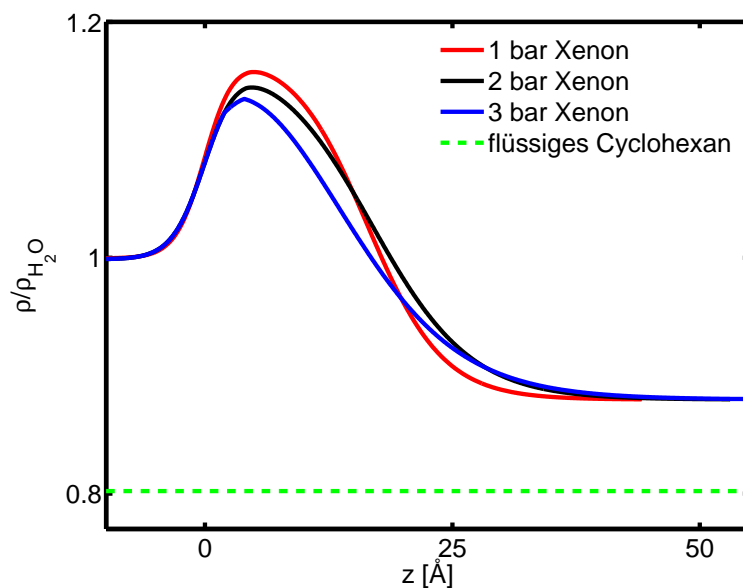


Abbildung 5.9: Aus den Reflektivitäten in Abbildung 5.8 bestimmte Dispersionsprofile der Wasser-Cyclohexan Grenzflächen mit Xenon. Zusätzlich ist der Volumenwert von Cyclohexan als gestrichelte Linie eingezeichnet.

## 5.2 Zusammenfassung und Diskussion

Die untersuchten Systeme lassen sich bezüglich der Induktionszeiten bei der Hydratbildung in zwei Klassen einteilen. Auf der einen Seite sind dies Systeme mit sehr langen Induktionszeiten, in diesem Fall die Wasser-Alkan Grenzflächen [1, 78], auf der anderen Seite finden sich Systeme mit extrem kurzen Induktionszeiten, die Systeme mit Xenon.

Die Untersuchung der Wasser-Alkan Grenzflächen unter Bedingungen, die Hydratbildung ermöglichen, hat als wesentliches Ergebnis gezeigt, dass sich die Grenzfläche im Rahmen des Kapillarmodells beschreiben lässt. Dies bedeutet, dass an dieser Grenzfläche keine Aufräumung auftritt, wie sie von einigen Modellen zur Hydratbildung abgeleitet werden kann (siehe Kapitel 3.2.2). An den Grenzflächen der Systeme, die kurze Induktionszeiten aufweisen, erhält man ein anderes Ergebnis. Sowohl an der Wasser-Xenon, als auch an der Wasser-Cyclohexan Grenzfläche bildet sich jeweils eine Schicht, die einen stark erhöhten Xenonanteil aufweist. Es ist naheliegend, dass diese Schicht nicht aus Hydratvorstrukturen besteht, da sie auch außerhalb der Stabilitätsbedingungen für das entsprechende Hydrat auftritt. Diese hohe Konzentration an Gastmolekülen stellt somit gute Bedingungen für die Nukleation von Hydraten dar.

Es ist bekannt, dass sich die Induktionszeiten bei der Hydratbildung durch Störungen des Systems verringern lassen [21], beispielsweise bei der Bildung von THF-Hydrat [10]. Dieses legt nahe, dass durch die Störung Bereiche entstehen, in denen ebenfalls mit Gastmolekülen übersättigte Lösungen vorliegen.

Bei der Untersuchung der Bildung von  $\text{CO}_2$ -Hydrat zeigte sich, dass es an der Grenzfläche zwischen Wasser und gasförmigem  $\text{CO}_2$  nicht zur spontanen Bildung von Hydrat kommt, während an der Grenzfläche zwischen Wasser und flüssigem  $\text{CO}_2$  Hydratstrukturen auftreten (jeweils unter Bedingungen, die Hydratstabilität ermöglichen) [46]. Ob es hierbei auch zu einer übersättigten Schicht an der flüssig-flüssig Grenzfläche kommt, werden geplante Untersuchungen an diesem System zeigen.

In Bezug auf die verschiedenen Bildungsmodelle von Hydraten auf molekularer Ebene lässt sich sagen, dass die Ergebnisse dieser Arbeit einen stochastischen Prozess gegenüber der Bildung von Vorstrukturen, wie beispielsweise Käfigfragmenten, bevorzugen. An keiner der untersuchten Grenzflächen konnten Hinweise auf Vorstrukturen gefunden werden. Zudem deutet die Annahme von übersättigten Bereichen als Ausgangspunkt der Hydratbildung darauf hin, dass ein stochastischer Prozess vorliegt, da hier die Wahrscheinlichkeit für eine passende Anordnung der Wassermoleküle um die Gastmoleküle erheblich größer ist.

# Kapitel 6

## Gasadsorption auf Flüssigkeiten

Die genaue Kenntnis der Struktur dünner flüssiger Filme ist sowohl für die Grundlagenforschung, als auch für viele technische Anwendungen relevant. Da die Schichtdicken und Rauheiten hier im Bereich weniger Angström liegen, ist es schwer, diese exakt experimentell zu bestimmen. Die Methode der Röntgenreflektivität liefert hier einen erfolgreichen Ansatz. So wurden damit verschiedene Systeme von Flüssigkeiten sowohl auf festen als auch auf flüssigen Substraten untersucht [12, 17, 57]. Hierbei zeigte sich, dass die Oberflächenspannung eines dünnen flüssigen Filmes kleiner ist, als der entsprechende Volumenwert. Zudem war es nicht möglich, die Rauheiten der Filme im Rahmen der harmonischen Approximation aus der Freien Energie der Oberfläche zu beschreiben. Diese wurden besonders für sehr dünne Filme immer als zu groß angenommen. Einen besseren Ansatz zur Beschreibung der Rauheit dünner flüssiger Filme liefert die anharmonische Approximation, welche für das System Isobutan auf Glycerin gute Ergebnisse zeigte [57]. Im Rahmen dieser Arbeit soll an anderen Systemen dieser Ansatz weiter überprüft werden.

Auch mit anderen Methoden wurden Eigenschaften dünner flüssiger Filme untersucht, dabei wurde besonderes Augenmerk auf adsorbierte Alkan-Filme auf Wasser gelegt. Diese sind vor allem für technische Anwendungen relevant und zeigen ungewöhnliche Benetzungsübergänge. Temperaturinduzierte Benetzungsübergänge von partieller Benetzung über „frustrated complete wetting“ hin zu vollständiger Benetzung wurden vielfach experimentell und theoretisch betrachtet [61, 63, 64, 86]. Durch Ellipsometrie Messungen konnten hierbei die Schichtdicken der adsorbierten Schichten bestimmt werden. Für den Zustand des „frustrated complete wetting“ liegen diese in der Größenordnung von 100 Å, für den Zustand vollständiger Benetzung divergieren die Schichtdicken [3]. Mittels der Steigrohrmethode [50], Kontaktwinkelmessungen [70] oder der Tropfen Profil Analyse Tensiometrie [33] wurde die Oberflächenspannung des Wassers als Substrat untersucht. Hierbei hat sich gezeigt, dass mit zunehmendem Alkan-Gasdruck die Oberflächenspannung abnimmt, während sich eine adsorbierte Alkanschicht an der Grenzfläche bildet, was auch theoretisch berechnet wurde [65, 85]. Erste Adsorptionsisothermen der Adsorption von Alkanen auf Wasser wurden mittels Gaschromatographie aufgenommen [34, 36]. Es hat sich gezeigt, dass auch mittels Röntgenreflek-

tivitätsmessungen Adsorptionsisothermen gemessen werden können [57]. Die Adsorption von Alkanen auf Wasser aus einer gesättigten Gasphase mit Reservoir wurde ebenfalls mittels Röntgen- und Neutronenreflektivitätsmessungen untersucht [43].

Während mit den meisten experimentellen Methoden die Schichtdicke der adsorbierten Schicht nicht direkt messbar ist, bietet die Röntgenreflektivität hier die Möglichkeit, sowohl die Schichtdicke, als auch deren Rauheit gleichzeitig zu messen. Somit kann hiermit gleichzeitig an einem System von adsorbiertem Alkan auf Wasser bzw. wässrigen Lösungen die Adsorption von Alkanen und deren Benetzungszustand untersucht, sowie die Anwendbarkeit der anharmonischen Approximation für die Rauheit dünner flüssiger Filme überprüft werden. Als Alkan wurde Isobutan gewählt, da dieses einen sehr niedrigen Kondensationsdruck hat, und im Vergleich mit den Untersuchungen von Propan auf Wasser [58] einen anderen Benetzungszustand zeigt. Um die Benetzung abhängig von der Oberflächenspannung des Substrates zu untersuchen, und so einen Benetzungsübergang zu erzeugen, wurden neben Wasser verschiedene Mischungen aus Wasser und Ethanol, bzw. Wasser und THF als Substrat genutzt.

## 6.1 Messungen zur Gasadsorption auf Flüssigkeiten

Die Messungen zur Gasadsorption auf Flüssigkeiten wurden am Labordiffraktometer D8 am HASYLAB durchgeführt. Ein Überblick über diese Messplätze und die verwendete Probenzelle findet sich in Kapitel 4.

Da die Probenpräparation bei allen untersuchten Systemen gleich ablief, wird sie einmal kurz, für alle folgenden Messungen gültig, dargestellt. Zunächst wurde die flüssige Phase in die Probenzelle gegeben. Zunächst wurde hier Wasser verwendet. Zur Untersuchung der Abhängigkeit der Adsorption von der Oberflächenspannung des Substrates wurden des Weiteren verschiedene Mischungen aus Wasser und Ethanol, bzw. aus Wasser und THF verwendet. Diese wurden mit Hilfe einer Präzisionswaage erstellt, die angegebenen Anteile beziehen sich somit jeweils auf das Gewicht. Die Genauigkeit der Präparation lag bei  $\pm 0,1$  %. Anschließend wurde die Probenzelle, je nach Messplatz, mit Helium bzw. Stickstoff gespült, um eine Referenzreflektivität der freien Substratoberfläche messen zu können. Die Temperatur wurde mittels eines Lakeshore Temperatur Controller mit einer Stabilität von  $\Delta T \pm 0,02^\circ\text{C}$  geregelt.

Als Gas wurde für die Messungen Isobutan gewählt. Mit diesem wurde zuerst für einige Minuten die Probenzelle gespült. Bei verschiedenen Drücken wurden Reflektivitäten der Probenoberfläche gemessen, die Druckstabilität innerhalb der Zelle betrug während den Messungen  $\Delta p \pm 0,02$  bar. Nach Vorgabe eines Druckes wurde jeweils einige Minuten gewartet bevor die Messung gestartet wurde, damit sich ein Gleichgewicht innerhalb der Zelle einstellen konnte.

Die Auswertung der Reflektivitäten erfolgte im Rahmen des Effektive Dichte

Modells, die dazu benötigten Parameter der verwendeten Materialien finden sich in Tabelle 6.1 für beide verwendeten Messplätze. Dort findet sich ebenso die zur weiteren Auswertung der druckabhängigen Schichtdicken und Rauheiten nötige Oberflächenspannung  $\gamma$ .

	Wasser	Ethanol	THF	Isobutan (l)
Dispersion D8 $\delta \cdot 10^6$	3,58	2,87	3,18	2,24
Absorption D8 $\delta \cdot 10^6$	12,22	5,99	5,89	2,65
Dispersion BW1 $\beta \cdot 10^9$	2,56	2,05	2,27	1,60
Absorption BW1 $\beta \cdot 10^9$	6,15	3,02	2,97	1,35
Oberflächenspannung $\gamma$ [mN/m]	74,23	23,22	23,97	11,84

Tabelle 6.1: Eigenschaften der untersuchten Materialien bei  $T = 10^\circ\text{C}$  [93]. Der Index l steht für die flüssige Phase.

Um die effektiven Hamakerkonstanten  $A_{\text{eff}}$  der untersuchten Systeme nach Gleichung 3.4 zu berechnen, benötigt man jeweils die statischen Permeabilitäten  $\epsilon$  und die Brechungsindizes  $n$ . Diese sind für die verwendeten Materialien in Tabelle 6.2 aufgelistet.

	Brechungsindex $n$	Permeabilität $\epsilon$
Wasser	1,334	83,96
Ethanol	1,3611	25,3
THF	1,4050	7,52
Isobutan (l)	1,3518	1,7518
Isobutan (g)	1,0013	1,0026

Tabelle 6.2: Die für die Berechnung der effektiven Hamakerkonstanten  $A_{\text{eff}}$  nötigen Eigenschaften der verwendeten Substanzen [49]. Die Indizes l und g stehen für die flüssige bzw. gasförmige Phase.

Berechnet man den Wert der effektiven Hamakerkonstanten  $A_{\text{eff}}$  für Systeme aus Wasser-Ethanol bzw. Wasser-THF Mischungen und adsorbiertem Isobutan und trägt diese gegen den Molanteil des Ethanol bzw. THF in der Mischung auf, ergibt sich der in Abbildung 6.1 gezeigte Verlauf.

Die zur Berechnung der effektiven Hamakerkonstanten  $A_{\text{eff}}$  für die verschiedenen Lösungen nötigen Brechungsindizes  $n$  wurden aus Daten der Referenzen [49, 53] interpoliert. Für THF-Anteile von mehr als 50% lag nur ein Wert für den Brechungsindex vor, so dass die Werte in diesem Bereich sehr fehlerbehaftet sind. Der Wert für die Permeabilität  $\epsilon$  der Mischungen wurde als Linearkombination der Werte für Wasser und Ethanol bzw. THF angenommen.

Man erkennt, dass bei einem Molanteil von 16% Ethanol bzw. 5,5% THF die jeweilige effektive Hamakerkonstante  $A_{\text{eff}}$  einen Vorzeichenwechsel vollzieht. Einhergehend damit erwartet man einen Benetzungsübergang von Inseln des Adsorbates zu einem geschlossenen Film. Um diese Vorhersage zu überprüfen, wurden verschiedene Mischungen von Wasser und Ethanol bzw. Wasser und THF mit Hilfe der Röntgenreflektivität untersucht.

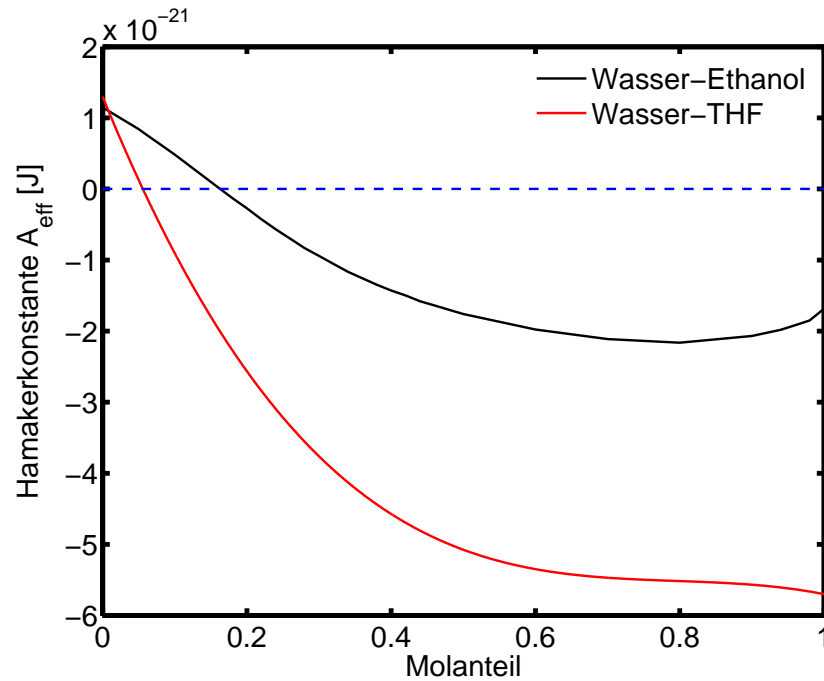


Abbildung 6.1: Verlauf der Hamakerkonstanten für die Systeme aus Wasser-Ethanol bzw. Wasser-THF Mischungen und adsorbiertem Isobutan in Abhängigkeit vom Molanteil des Ethanol bzw. THF in der Mischung. Der Schnittpunkt mit der gestrichelten Linie gibt die Lage des Vorzeichenwechsels an.

### 6.1.1 Wasser - Isobutan

Sowohl am Messplatz D8 als auch am Messplatz BW1 wurde als erste Messreihe zur Adsorption von Gas auf Flüssigkeiten die Adsorption von Isobutan auf reinem Wasser bei  $T = 10^\circ\text{C}$  untersucht. Hierzu wurde zunächst das Wasser präpariert und eine Referenzmessung an der freien Substratoberfläche vorgenommen. Danach wurden bei verschiedenen Isobutandrücken unterhalb des Kondensationsdruckes Reflektivitäten der Wasser-Isobutan Grenzfläche gemessen.

Die am D8 gemessenen Reflektivitäten des Wasser-Isobutan Systems für verschiedene Drücke sind in Abbildung 6.2 zu sehen. Die einzelnen Symbole sind dabei die Messwerte, die durchgezogenen Linien sind eine Anpassung mit Hilfe des Effektive Dichte Modells.

Abbildung 6.3 zeigt die daraus resultierenden Elektronendichteprofile. Mit zunehmendem Druck ist die Bildung einer dicker werdenden Isobutansicht zu erkennen.

Bei der Auswertung wurde zunächst die Dispersion des Substrates angepasst. Diese stimmte im Rahmen des Fehlers mit dem Literaturwert für Wasser überein. Die Kapillarwellenrauheit für Wasser ergibt sich nach Gleichung 3.14 bei diesem Aufbau zu  $\sigma_{\text{eff}} = 2,90 \text{ \AA}$ . Der experimentell ermittelte Wert für

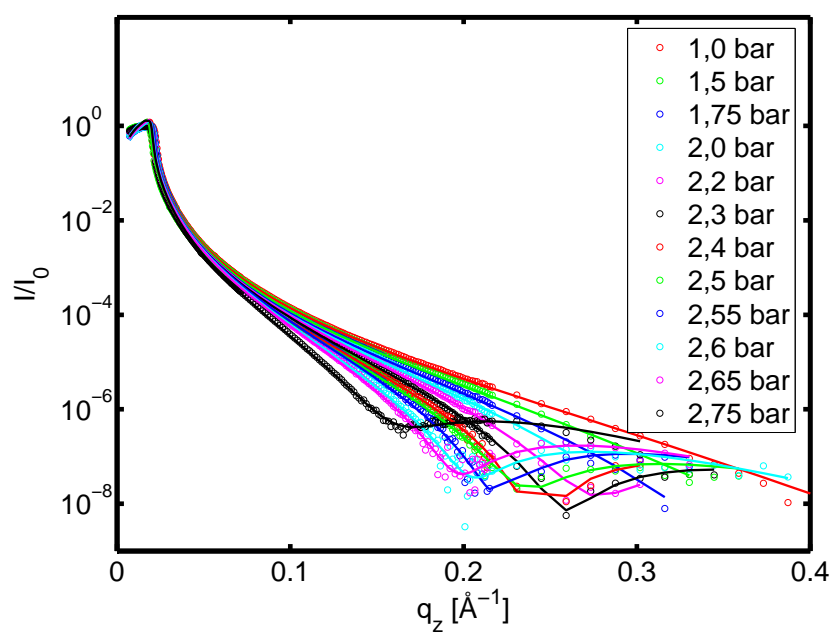


Abbildung 6.2: Am D8 gemessene Reflektivitäten der Wasser-Isobutan Grenzflächen und die Anpassungen mit Hilfe des Effektive Dichte Modells.

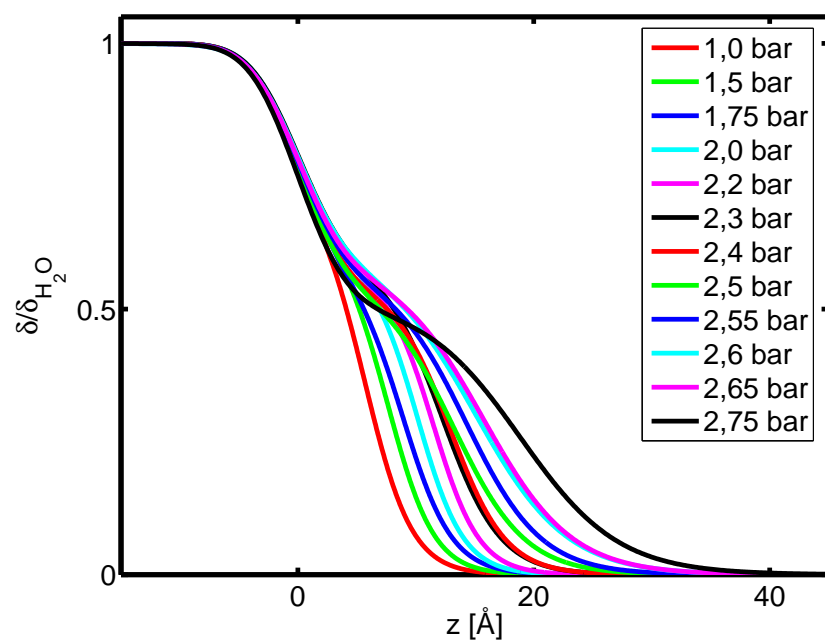


Abbildung 6.3: Elektronendichteprofile der am D8 gemessenen Wasser-Isobutan Grenzflächen.

die Rauheit des Substrates beträgt  $\sigma_{\text{exp}} = 3,27 \pm 0,2 \text{ \AA}$ , die Abweichung lässt sich hier durch Vibrationen des Diffraktometers erklären, die bei allen Messungen am D8 auftraten. Für alle weiteren Auswertungen wurde der Wert für die Rauheit des Substrates auf den experimentell am freien Substrat ermittelten Wert gesetzt, da dieser nach Gleichung 3.18 unabhängig von den Eigenschaften der adsorbierten Schicht ist. Zunächst wurde bei hohen Drücken die Dispersion  $\delta$  der adsorbierten Schichten angepasst. Hier ergab sich im Rahmen des Fehlers der Literaturwert von flüssigem Isobutan  $\delta = 2,2 \cdot 10^{-6}$ . Für Drücke unterhalb von  $p = 2,2 \text{ bar}$  konnte die Dispersion der Schicht nicht mehr unabhängig von Schichtdicke und Rauheit angepasst werden, so dass hier der Wert aus den Anpassungen bei hohen Drücken vorgegeben wurde. Die mit diesen Vorgaben ermittelten Schichtdicken und Rauheiten der adsorbierten Schichten sind in Tabelle 6.3 aufgelistet.

Isobutandruck $p$ $\pm 0,02 \text{ [bar]}$	Schichtdicke $l$ $\pm 1 \text{ [\AA]}$	Rauheit $\sigma$ $\pm 0,5 \text{ [\AA]}$
1,00 bar	6,1	3,5
1,50 bar	7,9	3,5
1,75 bar	9,1	3,7
2,00 bar	10,2	3,5
2,20 bar	11,5	3,5
2,30 bar	12,2	4,5
2,40 bar	12,9	4,3
2,50 bar	13,2	5,5
2,55 bar	14,3	5,8
2,60 bar	15,0	7,0
2,65 bar	15,7	6,8
2,75 bar	18,9	7,6

Tabelle 6.3: Aus den Auswertungen der Reflektivitätsmessungen ermittelte Schichtdicken  $l$  und Rauheiten  $\sigma$  der adsorbierten Schicht bei verschiedenen Isobutandrücken.

Man erkennt, dass die Schichtdicken  $l$  und Rauheiten  $\sigma$  mit zunehmendem Druck größer werden. Trägt man die Schichtdicken  $l$  gegen den Isobutandruck  $p$  auf, ergibt sich der in Abbildung 6.4 zu sehende Verlauf.

Dieser entspricht einer Isothermen nach Gleichung 3.5 und lässt sich mit der effektiven Hamakerkonstante  $A_{\text{eff}}$  als freiem Parameter anpassen. Diese Anpassung ist in Abbildung 6.4 als rote Linie zu sehen, der Wert der effektiven Hamakerkonstanten beträgt hierbei  $A_{\text{eff}} = (-8,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-20} \text{ J}$ . Berechnet man die effektive Hamakerkonstante nach Gleichung 3.4, ergibt sich für dieses System ein Wert von  $A_{\text{eff, theo}} = 1,1 \cdot 10^{-21} \text{ J}$ . Während der theoretische Wert der effektiven Hamakerkonstanten  $A_{\text{eff}}$  also positiv ist und keine geschlossene Schicht vorhersagt, ergibt die Auswertung der gemessenen Daten eine Isotherme mit einem negativen Wert für die Hamakerkonstante  $A_{\text{eff}}$  und somit eine geschlossene Schicht.

Trägt man die Rauheit des adsorbierten Filmes gegen dessen Schichtdicke



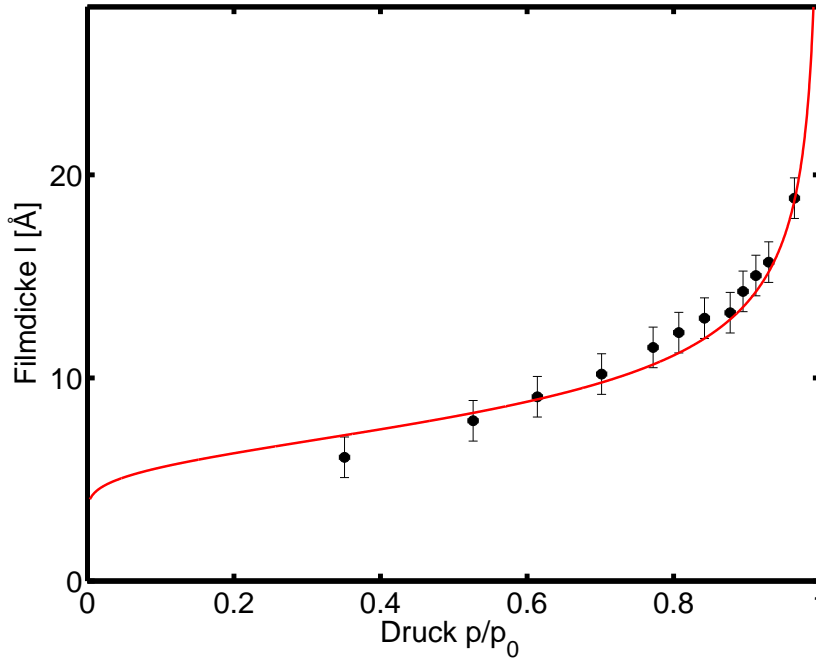


Abbildung 6.4: Dicken  $l$  der adsorbierten Isobutanschichten in Abhängigkeit des auf den Kondensationsdruck  $p_0$  normierten Isobutandrucks  $p$ . Die rote Linie ist eine nach Gleichung 3.5 angepasste Isotherme.

auf ergibt sich der in Abbildung 6.5 dargestellte Verlauf. Die gestrichelte schwarze Linie zeigt die sich durch die harmonische Approximation (Gleichung 3.17) ergebende Rauheit  $\sigma$  des Filmes, für sehr dünne Filme ist diese jedoch zu hoch im Vergleich zu den experimentell ermittelten Werten. Eine bessere Anpassung erzielt man im Rahmen der anharmonischen Approximation (rote Linie). Hierbei wurde der aus der Anpassung der Adsorptionsisothermen bestimmte Wert für die effektive Hamakerkonstante  $A_{\text{eff}}$  verwendet. Zusätzlich müssen jedoch zwei weitere Parameter angepasst werden. Zum einen ist es nötig, die Oberflächenspannung des adsorbierten Filmes vom Literaturwert  $\gamma_{\text{isob}} = 11,84 \text{ mN/m}$  für Isobutan auf  $\gamma_{\text{exp}} = 3 \pm 0,5 \text{ mN/m}$  zu erniedrigen. Des Weiteren muss die Stärke der Kopplung zwischen Substrat und Film angepasst werden. Eine Größe für diesen Wert ist die effektive Hamakerkonstante  $A_{\text{eff}}$ . Da diese jedoch durch die Adsorptionsisotherme vorgegeben ist, muss ein weiterer Faktor in Gleichung 3.19 eingeführt werden. In dieser Gleichung wird die Kopplung zusätzlich durch den Term  $D = \frac{1}{12} \frac{\partial^4 F}{\partial l^4}$  beschrieben. Um die Daten der Wasser-Isobutan Grenzflächen im Rahmen der anharmonischen Approximation zu beschreiben, muss dieser Faktor hier auf  $(1,4 \pm 0,1) \cdot D$  gesetzt werden. Die Kopplung zwischen Substrat und Film wird also auch im Rahmen der anharmonischen Approximation noch nicht genügend beschrieben.

Um dieses Ergebnis zu überprüfen, wurde am Messplatz BW1 eine analoge

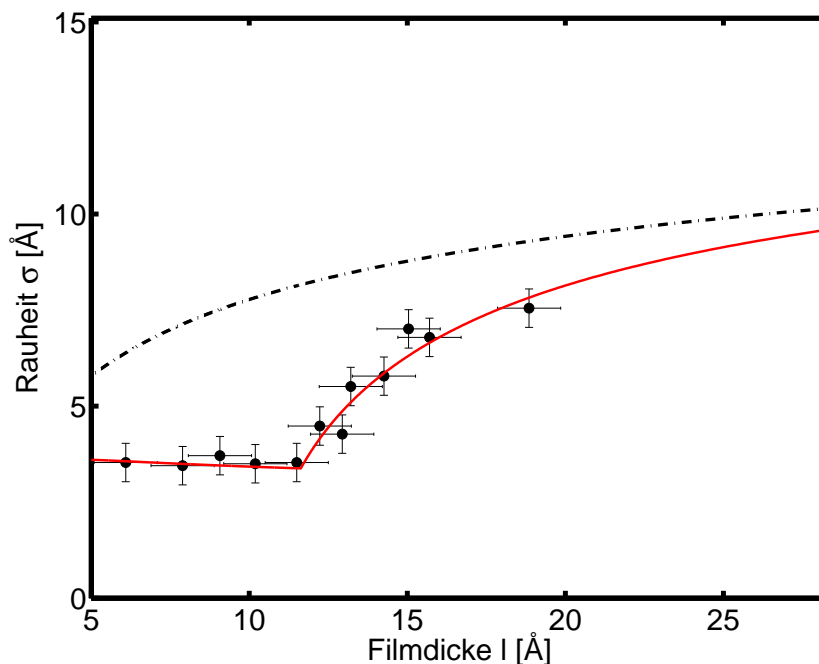


Abbildung 6.5: Die Rauheit  $\sigma$  der adsorbierten Schichten in Abhängigkeit der Schichtdicken  $l$ . Die gestrichelte Linie zeigt den Verlauf im Rahmen der harmonischen Approximation, die rote Linie ist eine Anpassung im Rahmen der anharmonischen Approximation.

Messreihe zur Adsorption von Isobutan auf reinem Wasser durchgeführt. Die dabei gemessenen Reflektivitäten sind in Abbildung 6.6, die entsprechenden Elektronendichteprofile in Abbildung 6.7 zu sehen.

Zunächst wurde wieder die Dispersion und die Rauheit des Substrates, gemessen an einer freien Wasseroberfläche ohne Isobutan, angepasst. Die gemessene Rauheit  $\sigma_{\text{exp}} = 2,76 \pm 0,2 \text{ \AA}$  stimmt im Rahmen des Fehlers mit der Rauheit  $\sigma_{\text{eff}} = 2,75 \text{ \AA}$  aus dem Kapillarwellenmodell überein. Die im Gegensatz zu den Messungen am D8 erzielte Übereinstimmung resultiert aus den am BW1 stabileren Bedingungen bezüglich mechanischer Störungen. Die Dispersion des Substrates und die Dispersion der Schicht, die wieder bei hohen Drücken angepasst wurde, stimmen im Rahmen des Fehlers mit den Werten von Wasser bzw. Isobutan überein. Tabelle 6.4 listet die im Rahmen des Effektive Dichte Modells ermittelten Schichtdicken  $l$  und Rauheiten  $\sigma$  der adsorbierten Isobutansichten für verschiedene Drücke  $p$  auf.

Ein Vergleich mit den am D8 erzielten Werten zeigt, dass die gemessenen Schichtdicken am BW1 alle größer sind als am D8. Somit sollte auch die effektive Hamakerkonstante  $A_{\text{eff}}$  hier einen anderen Wert aufweisen. Trägt man die gemessenen Schichtdicken  $l$  gegen den Isobutandruck  $p$  auf, ergibt sich der in Abbildung 6.8 dargestellte Verlauf.

Die Anpassung einer Isothermen, welche in Abbildung 6.8 als rote Linie

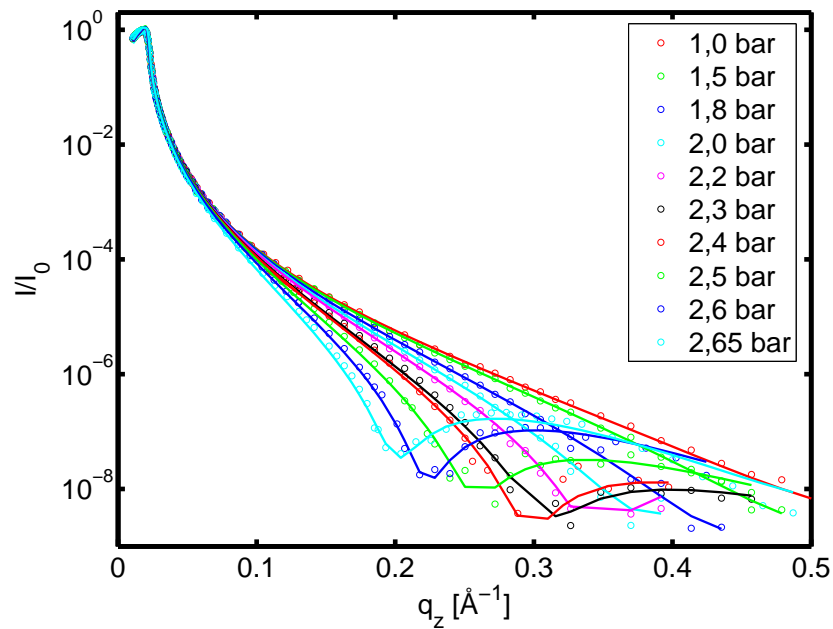


Abbildung 6.6: Reflektivitäten der Wasser-Isobutan Grenzflächen bei verschiedenen Isobutandrücken, gemessen am BW1. Die durchgezogenen Linien sind Anpassungen mit Hilfe des Effektive Dichte Modells.

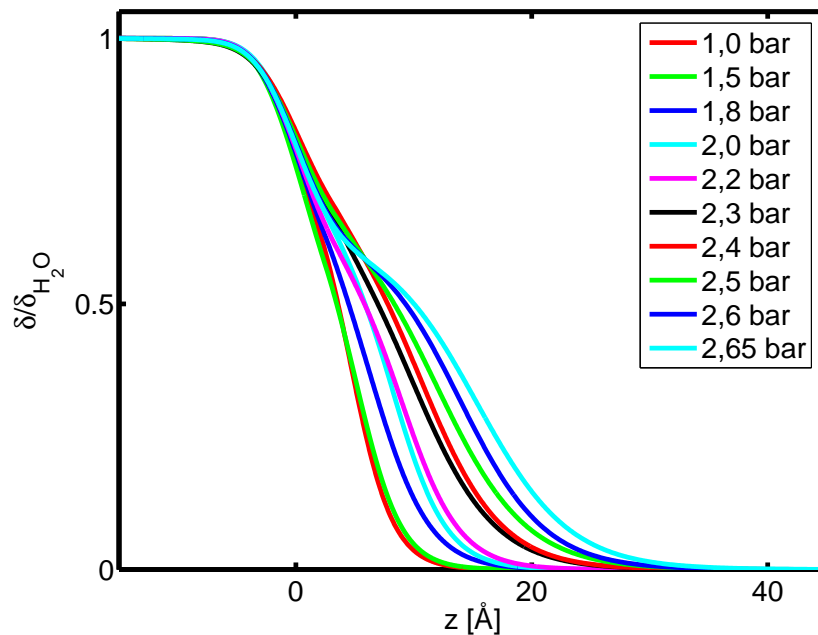


Abbildung 6.7: Die im Rahmen des Effektive Dichte Modells ermittelten Elektronendichteprofile der Wasser-Isobutan Grenzflächen gemessen am BW1.

Isobutandruck $p$ $\pm 0,02$ [bar]	Schichtdicke $l$ $\pm 1$ [Å]	Rauheit $\sigma$ $\pm 0,5$ [Å]
1,00 bar	5,0	3,2
1,50 bar	5,6	3,3
1,80 bar	6,8	4,3
2,00 bar	8,3	4,0
2,20 bar	9,1	4,4
2,30 bar	9,8	6,3
2,40 bar	10,5	6,2
2,50 bar	11,9	6,9
2,60 bar	13,9	6,6
2,65 bar	15,3	7,2

Tabelle 6.4: Schichtdicken  $l$  und Rauheiten  $\sigma$  der am BW1 gemessenen adsorbierten Isobutanschichten auf Wasser für verschiedene Isobutandrucke  $p$ .

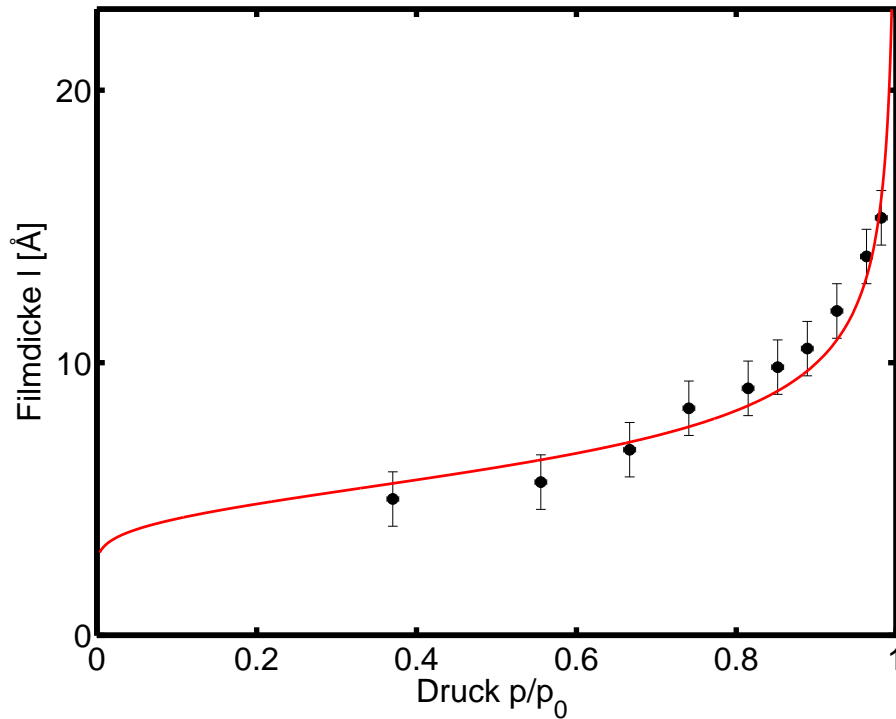


Abbildung 6.8: Schichtdicken  $l$  der auf Wasser adsorbierten Isobutanschichten für verschiedene auf den Kondensationsdruck  $p_0$  normierte Isobutandrucke  $p$ .

eingezeichnet ist, ergibt für die effektive Hamakerkonstante  $A_{\text{eff}}$  einen Wert von  $A_{\text{eff,BW1}} = -(3,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-20}$  J. Dieser ist zwar leicht verschieden von dem am D8 ermittelten Wert ( $A_{\text{eff,D8}} = (-8,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-20}$  J), jedoch ergibt sich auch hier wieder ein negativer Wert, im Gegensatz zu dem theoretischen Wert nach Gleichung 3.4 ( $A_{\text{eff,theo}} = 1,1 \cdot 10^{-21}$  J).

Die Abhängigkeit der Rauheiten  $\sigma$  der adsorbierten Filme von den Schichtdicken  $l$  ist in Abbildung 6.9 dargestellt.

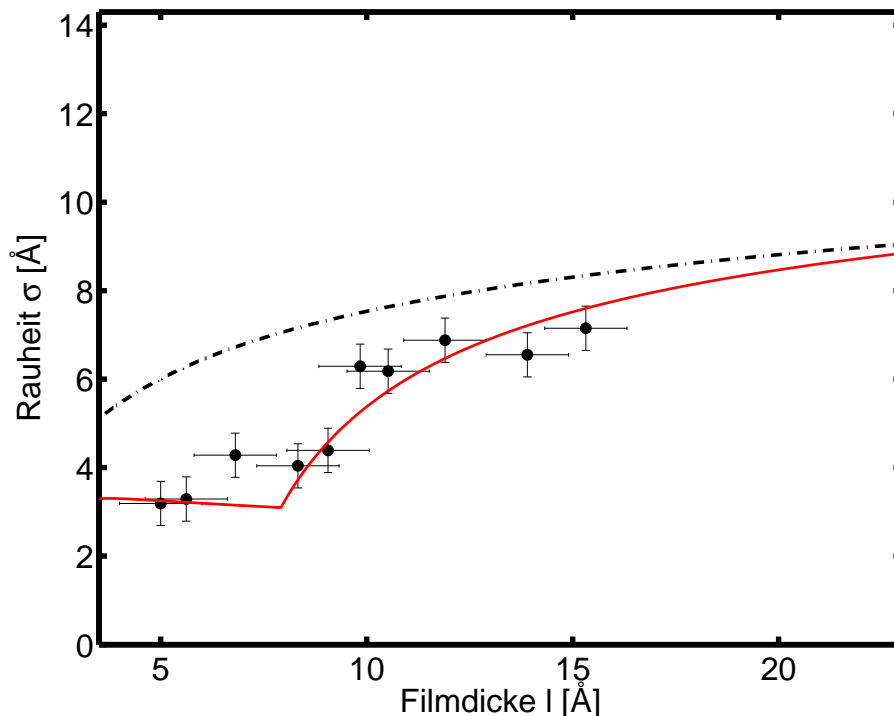


Abbildung 6.9: Rauheit  $\sigma$  der adsorbierten Schichten in Abhängigkeit von den Schichtdicken  $l$ . Der theoretische Verlauf im Rahmen der harmonischen Approximation ist als gestrichelte Linie dargestellt, die durchgezogene rote Linie ist eine Anpassung im Rahmen der anharmonischen Approximation.

Die rote Linie ist eine Anpassung im Rahmen der anharmonischen Approximation. Der Wert der effektiven Hamakerkonstanten  $A_{\text{eff}}$  ist dabei aus der Anpassung der Adsorptionsisotherme (Abbildung 6.8) übernommen. Die Anpassung der Rauheit  $\sigma$  ergibt für die Oberflächenspannung  $\gamma$  des adsorbierten Filmes einen Wert von  $\gamma_{\text{exp}} = 5 \pm 0,5$  mN/m und liegt damit weit unterhalb des Literaturwertes von  $\gamma_{\text{isob}} = 11,84$  mN/m für Isobutan. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit den Messungen am D8. Die Anpassung der Stärke der Kopplung zwischen Substrat und adsorbiertem Film ergibt hier einen Wert von  $(0,6 \pm 0,1) \cdot D$ .

Generell muss man sagen, dass die Temperatur einen großen Einfluss auf die hier gemessenen Größen hat. Bei der verwendeten Probenzelle lässt sich die Eintauchtiefe des Temperaturfühlers in die flüssige Phase nicht genau bestimmen, so dass es zwischen den Messreihen Schwankungen in der Temperatur gibt, die nicht beeinflussbar sind. Diese führen jedoch zu Unterschieden in den gemessenen Schichtdicken  $l$  und Rauheiten  $\sigma$  wie sie hier zu beobachten sind. Die Temperaturstabilität während der Messungen ist hiervon unbeeinflusst.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Adsorption von Isobutan auf Wasser dünne geschlossene Schichten ergibt, deren Schichtdicken in der Größenordnung von etwa  $d \approx 10 \text{ \AA}$  liegen. Aus dem Verlauf der Isothermen erhält man eine negative effektive Hamakerkonstante  $A_{\text{eff}}$  für dieses System. Der Zustand der partiellen Benetzung sagt das Vorhandensein von Inseln des Adsorbates auf dem Substrat voraus. Diese theoretisch vorausgesagte Inselbildung wurde durch die Messungen nicht bestätigt.

Die Rauheiten  $\sigma$  der adsorbierten Schichten lassen sich im Rahmen der anharmonischen Approximation gut beschreiben, wenn man die zusätzliche Annahme macht, dass die Oberflächenspannung  $\gamma$  des Adsorbates im Vergleich zum Volumenwert verringert ist. Dieses Phänomen ist an anderen Systemen ebenfalls experimentell nachgewiesen worden [12, 57].

### 6.1.2 Wasser/Ethanol - Isobutan

Um die Adsorption von Gasen auf Flüssigkeiten in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung  $\gamma$  des Substrates zu untersuchen, wurden verschiedene Wasser-Ethanol Mischungen als Substrat verwendet. Dadurch lassen sich theoretisch beliebige Werte für die Oberflächenspannung zwischen dem Wert von Wasser  $\gamma = 74,23 \text{ mN/m}$  und dem Wert von Ethanol  $\gamma = 23,22 \text{ mN/m}$  einstellen. Für die effektive Hamakerkonstante  $A_{\text{eff}}$  dieses Systems mit adsorbiertem Isobutan lassen sich so verschiedene Werte über den Vorzeichenwechsel hinaus erzielen (siehe Abbildung 6.1).

Experimentell hat sich gezeigt, dass durch die große Probenoberfläche bei Mischungen mit hohen Ethanol-Anteilen soviel Ethanol aus der Mischung verdampft, dass sich im Verlauf einer Messung die Zusammensetzung des Substrates so stark ändert, dass man keine stabile Probe hat. Aus diesem Grund wurden für diese Arbeit am D8 Mischungen mit 4%, 8% und 10% Ethanol untersucht. Am BW1 wurden Mischungen mit 4%, 8% und 16% Ethanol untersucht. Die Prozentangaben beziehen sich hierbei jeweils auf die Masse.

Berechnet man aus den Massenanteilen die Molanteile innerhalb der Lösung, ergeben sich die in Tabelle 6.5 aufgelisteten Werte. Dort finden sich auch die aus den Molanteilen ermittelten Dispersionen  $\delta$  der jeweiligen Mischungen für die am D8 verwendete Energie.

Massenanteil	Molanteil	Dispersion $\delta \cdot 10^6$
4 %	1,60 %	3,57
8 %	3,29 %	3,56
10 %	4,16 %	3,55

Tabelle 6.5: Massenanteile und Molanteile von Ethanol, sowie die daraus berechneten Dispersionen für die am D8 als Substrat verwendeten Wasser-Ethanol Mischungen.

Im Rahmen des Fehlers stimmen die an den reinen Oberflächen der Substrate ermittelten Werte für die Dispersion  $\delta$  mit den Literaturwerten überein. Die

experimentelle Rauheit  $\sigma$  liegt jeweils oberhalb der durch das Kapillarwellenmodell vorhergesagten Werte, was wieder auf Vibrationen während der Messungen zurückzuführen ist.

Die Ergebnisse der Reflektivitätsmessungen für verschiedene Isobutandrücke der drei Mischungen am D8 sind zusammen mit den zugehörigen Elektronendichteprofilen in Abbildung 6.10 zu sehen. Die durchgezogenen Linien in den Reflektivitäten sind wieder Anpassungen mit Hilfe des Effektive Dichte Modells. Es war möglich, alle Datensätze mit einer einzelnen Schicht auf einem Substrat anzupassen. Die sich daraus ergebenden druckabhängigen Schichtdicken  $l$  und Rauheiten  $\sigma$  für die verschiedenen Mischungen sind in Tabelle 6.6 aufgelistet.

Massenanteil	Isobutandruck $p$ $\pm 0,02$ [bar]	Schichtdicke $d$ $\pm 1$ [Å]	Rauheit $\sigma$ $\pm 0,5$ [Å]
4 %	1,00	5,9	3,8
	1,50	8,6	4,5
	1,75	10,6	4,4
	2,00	12,2	4,7
	2,20	13,7	5,7
	2,30	14,9	6,4
	2,40	16,8	6,6
	2,50	19,1	7,7
8 %	1,00	5,2	3,8
	1,50	8,2	3,8
	1,75	8,6	5,0
	2,00	10,6	4,4
	2,20	13,0	4,7
	2,30	15,0	5,5
	2,40	18,5	5,9
	2,50	25,1	7,1
10 %	1,00	6,7	2,9
	1,50	8,1	3,7
	1,75	8,1	5,6
	2,00	10,0	5,6
	2,20	11,5	6,3
	2,30	12,8	6,8
	2,40	14,8	7,2
	2,45	15,2	7,1
	2,50	15,8	8,4

Tabelle 6.6: Gemessene Schichtdicken  $l$  und Rauheiten  $\sigma$  der adsorbierten Isobutansichten bei verschiedenen Ethanol-Anteilen im Substrat und verschiedenen Isobutandrücken  $p$ .

Den Verlauf der Schichtdicken  $l$  in Abhängigkeit des Isobutandruckes  $p$  für die verschiedenen Wasser-Ethanol Mischungen zeigt Abbildung 6.11. Die roten Linien sind jeweils Anpassungen nach Gleichung 3.5. Die hieraus ermittelten



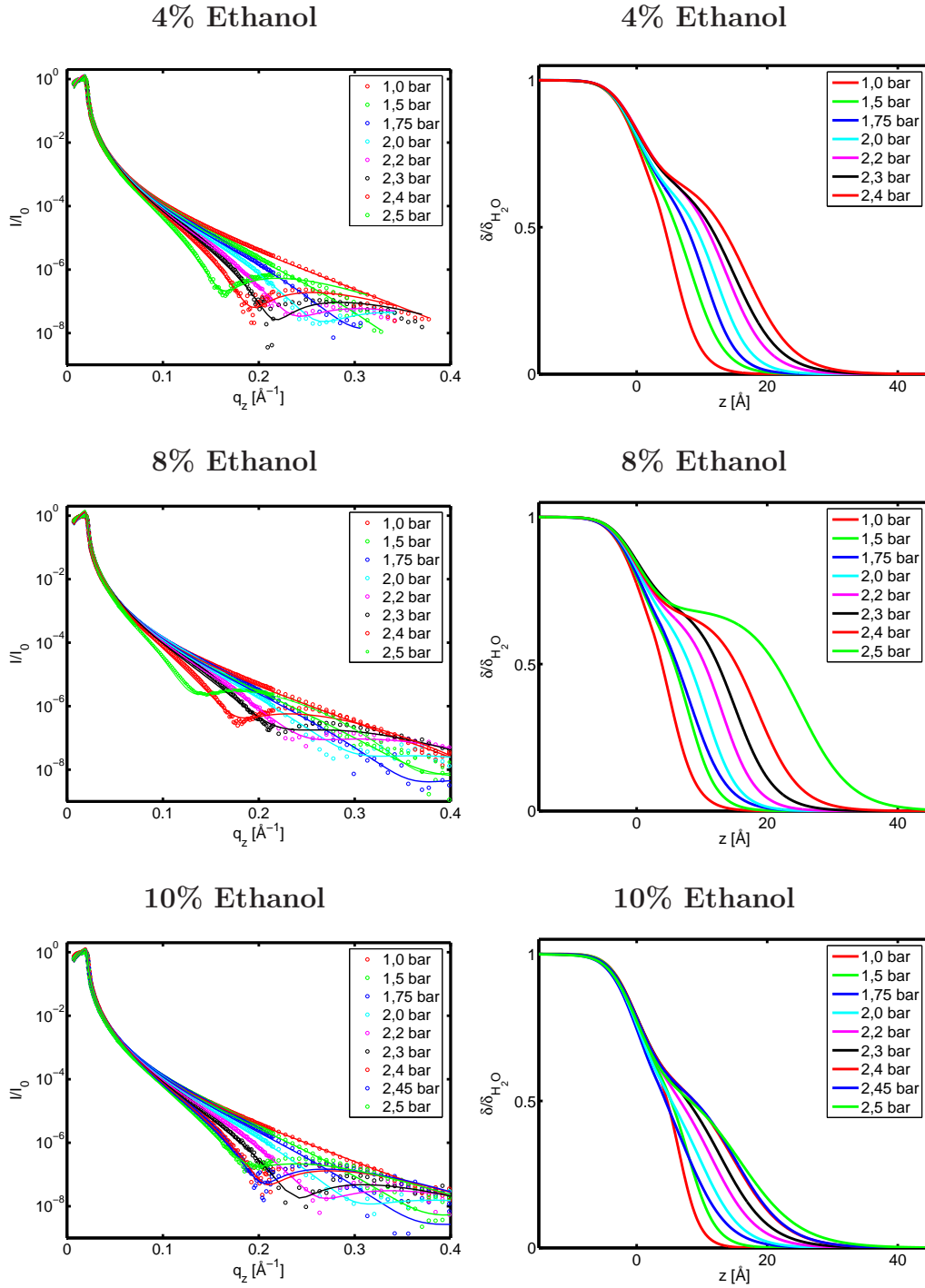


Abbildung 6.10: Reflektivitäten und Elektronendichteprofile der am D8 gemessenen Wasser-Ethanol-Isobutan Systeme für verschiedene Ethanolanteile in der Mischung.

effektiven Hamakerkonstanten  $A_{\text{eff}}$  sind in Tabelle 6.7 aufgelistet. Wie bereits bei der Adsorption von Isobutan auf reinem Wasser sind sie im Gegensatz zu den theoretisch vorhergesagten Werten alle negativ.

In Abbildung 6.11 sind ebenfalls die Rauheiten  $\sigma$  gegen die Schichtdicken  $l$  aufgetragen. Die gestrichelten Linien sind dabei jeweils Anpassungen im Rahmen der harmonischen Approximation, die die Rauheiten jeweils wieder größer vorhersagen im Vergleich mit den experimentell ermittelten Werten. Die roten Linien sind Anpassungen im Rahmen der anharmonischen Approximation. Auch bei diesen Systemen musste jeweils die Oberflächenspannung  $\gamma$  des Filmes und die Stärke der Kopplung zwischen Substrat und Film angepasst werden. Die Werte hierfür finden sich ebenfalls in Tabelle 6.7. Wie bei den Messungen mit reinem Wasser als Substrat muss auch hier

Massenanteil Ethanol	0 %	4 %	8 %	10 %
Hamakerkonstante $A_{\text{eff}} \pm 0,5 \cdot 10^{20}$ [J]	-8	-13	-9	-7
Hamakerkonstante $A_{\text{eff,theo}} \cdot 10^{22}$ [J]	10,6	10,1	9,7	9,4
Oberflächenspannung $\gamma \pm 0,5$ [mN/m]	3	3	7	3
Kopplungsstärke $\pm 0,1 \cdot D$	1,4	1,6	2,5	0,5

Tabelle 6.7: Im Rahmen der anharmonischen Approximation angepasste Parameter der Messungen der Wasser-Ethanol-Isobutan Systeme.

die Oberflächenspannung des adsorbierten Isobutans teilweise auf bis zu 25% des Literaturwertes erniedrigt werden.

Am Messplatz BW1 wurden ebenfalls Messungen zur Adsorption von Isobutan auf verschiedenen Wasser-Ethanol Mischungen durchgeführt. Dabei wurden Mischungen mit 4%, 8% und 16% Ethanol untersucht. Dieses entspricht jeweils einem Molanteil von 1,60%, 3,29% bzw. 6,93%.

Die Dispersionen  $\delta$  und Rauheiten  $\sigma$  der einzelnen Substrate wurden hier gemessen, nachdem die Zelle einige Minuten mit Helium gespült wurde. Im Rahmen des Fehlers stimmen sie mit den Literaturwerten, bzw. den Vorhersagen des Kapillarwellenmodells überein. Die bei verschiedenen Isobutandrücken gemessenen Reflektivitäten sind zusammen mit den zugehörigen Elektronendichteprofilen in Abbildung 6.12 zu sehen. Die für diese Messreihen ermittelten Schichtdicken  $l$  und Rauheiten  $\sigma$  finden sich in Tabelle 6.8. Um die effektiven Hamakerkonstanten  $A_{\text{eff}}$  für diese Systeme zu bestimmen wurde wieder an den Verlauf der Schichtdicken  $l$  in Abhängigkeit des Isobutandruckes  $p$  eine Adsorptionsisotherme nach Gleichung 3.5 angepasst. Der Verlauf der Daten und der Anpassungen für die verschiedenen Wasser-Ethanol Mischungen sind in Abbildung 6.13 zu sehen.

In Abbildung 6.13 sind ebenfalls die Rauheiten  $\sigma$  als Funktion der Schichtdicken  $l$  mit den Anpassungen im Rahmen der harmonischen (gestrichelte Linie) und der anharmonischen Approximation (rote Linie) dargestellt. Die nötigen Parameter der Anpassungen sind in Tabelle 6.9 aufgelistet.

Die Unterschiede zwischen den Ergebnissen der Messungen am D8 und den Messungen am BW1 sind wie bei den Messungen mit reinem Wasser als Substrat wohl auf die unterschiedlichen Bedingungen bei der Messung zurück-

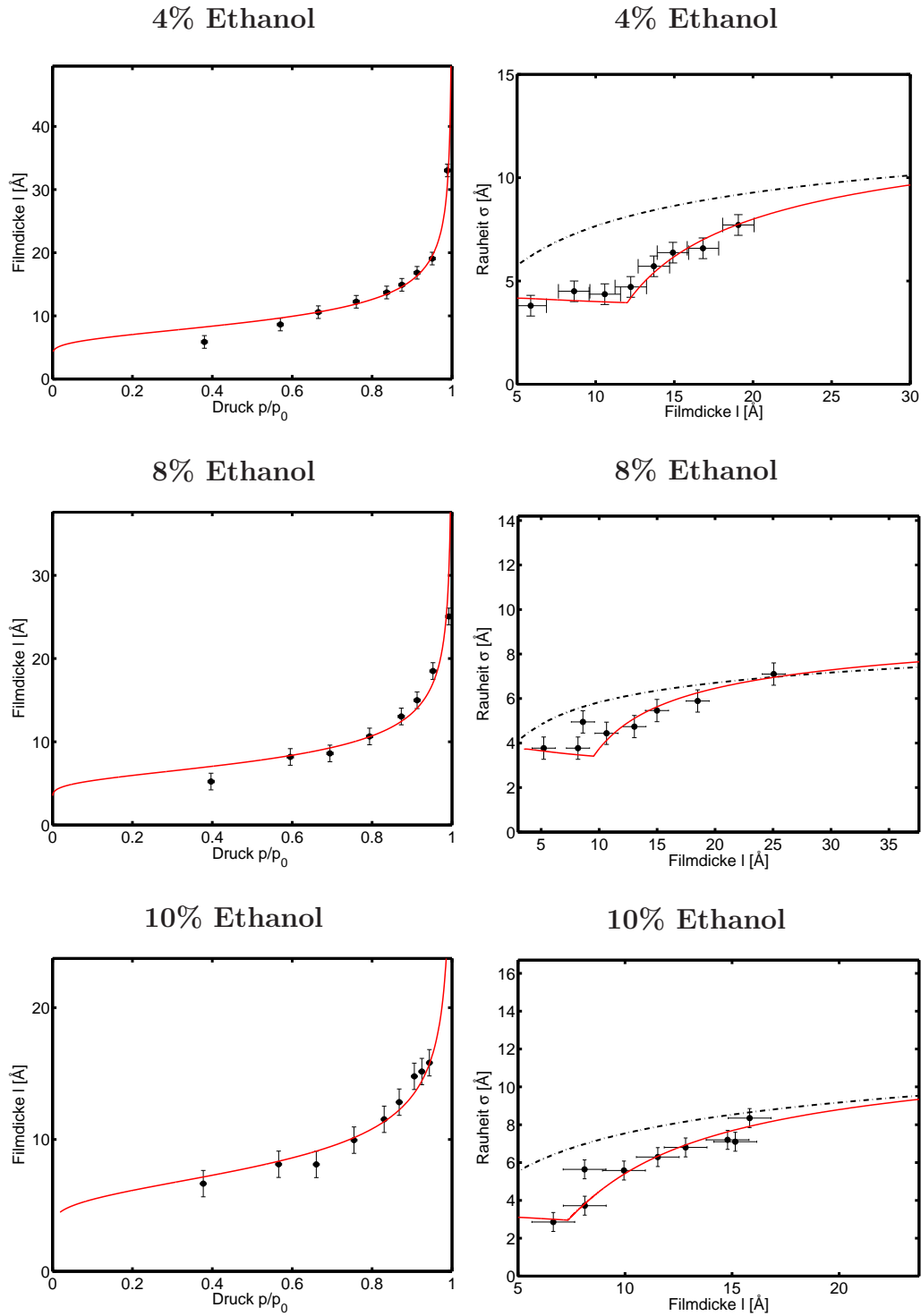


Abbildung 6.11: Verlauf der Schichtdicken  $l$  und der Rauheiten  $\sigma$  der am D8 gemessenen adsorbierten Isobutanschichten auf verschiedenen Wasser-Ethanol Mischungen.

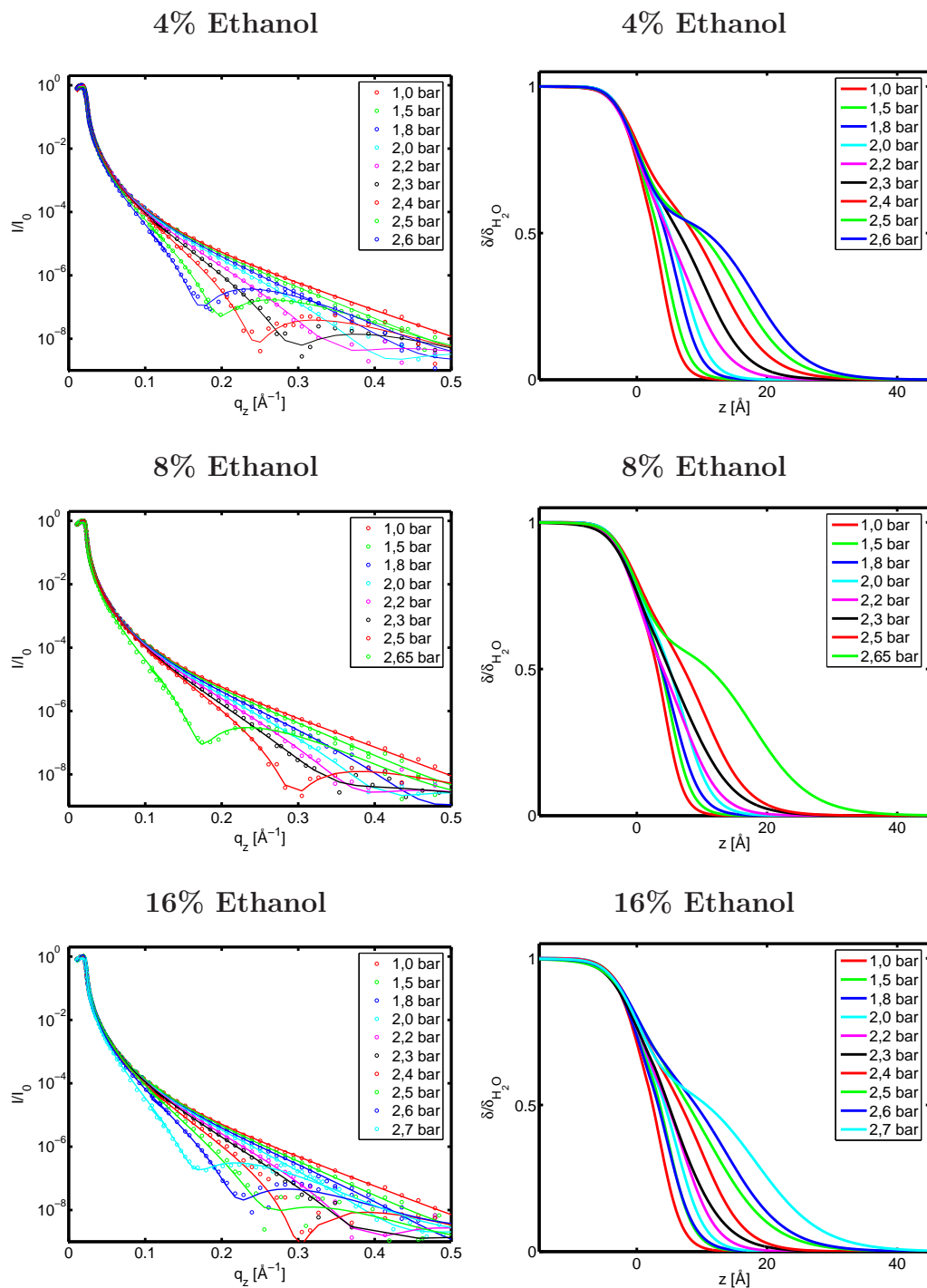


Abbildung 6.12: Reflektivitäten und Elektronendichteprofile der am BW1 gemessenen Wasser-Ethanol-Isobutan Systeme für verschiedene Ethanolanteile in der Mischung.

Massenanteil	Isobutandruck $p$ $\pm 0,02$ [bar]	Schichtdicke $d$ $\pm 1$ [Å]	Rauheit $\sigma$ $\pm 0,5$ [Å]
4 %	1,00	3,7	2,7
	1,50	4,9	3,0
	1,80	6,5	3,2
	2,00	7,5	3,5
	2,20	8,4	5,4
	2,30	10,4	6,0
	2,40	12,6	7,0
	2,50	15,7	7,2
	2,60	18,1	7,3
8 %	1,00	4,4	2,6
	1,50	5,4	3,0
	1,80	6,3	3,5
	2,00	7,5	3,8
	2,20	8,0	4,8
	2,30	8,2	6,5
	2,50	10,5	6,1
	2,65	17,8	8,1
16 %	1,00	3,3	3,2
	1,50	5,1	3,5
	1,80	5,0	3,8
	2,00	6,7	3,8
	2,20	7,7	4,4
	2,30	7,0	6,3
	2,40	10,3	5,8
	2,50	11,5	8,5
	2,60	13,7	8,2
	2,70	18,3	9,2

Tabelle 6.8: Gemessene Schichtdicken  $l$  und Rauheiten  $\sigma$  der adsorbierten Isobutanschichten bei verschiedenen Ethanol-Anteilen in der Mischung für verschiedene Isobutandrucke  $p$ .

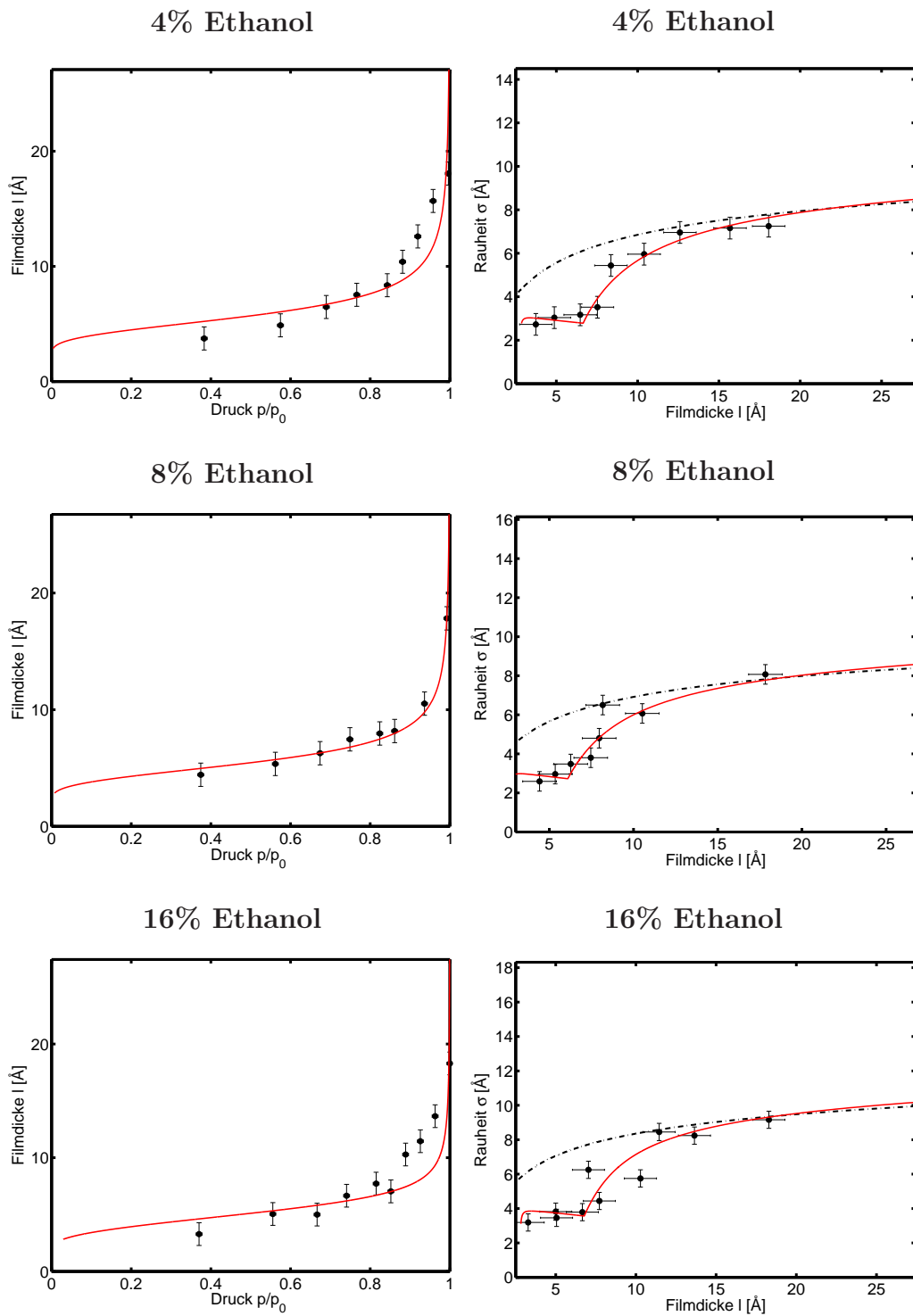


Abbildung 6.13: Verlauf der Schichtdicken  $l$  und der Rauheiten  $\sigma$  der am D8 gemessenen adsorbierten Isobutanschichten auf verschiedenen Wasser-Ethanol Mischungen.

Massenanteil Ethanol	0%	4%	8%	16%
eff. Hamakerkonstante $A_{\text{eff}} \pm 0,5 \cdot 10^{20}$ [J]	-2,5	-2	-1,5	-0,5
eff. Hamakerkonstante $A_{\text{eff,theo}} \cdot 10^{22}$ [J]	10,6	10,1	9,7	8,7
Oberflächenspannung $\gamma \pm 0,5$ [mN/m]	4	5	5	4
Kopplungsstärke $\pm 0,1 \cdot D$	0,7	0,6	0,45	0,3

Tabelle 6.9: Im Rahmen der anharmonischen Approximation angepasste Parameter der Messungen der Wasser-Ethanol-Isobutan Systeme.

zuführen.

Für alle untersuchten Mischungen wird eine partielle Benetzung vorhergesagt. Die Adsorption von Isobutan auf allen Wasser-Ethanol Mischungen ergab wie bei der Adsorption auf reinem Wasser dünne Schichten mit Schichtdicken in der Größenordnung von  $d \approx 10$  Å. Die experimentell ermittelten effektiven Hamakerkonstanten  $A_{\text{eff}}$  sind alle negativ. Auch hier lässt sich die vorausgesagte Inselbildung nicht bestätigen.

Die Analyse der Rauheiten  $\sigma$  der adsorbierten Schichten hat gezeigt, dass sich diese im Rahmen der anharmonischen Approximation gut beschreiben lassen wenn man einen reduzierten Wert für die Oberflächenspannung  $\gamma$  des Substrates annimmt. Dieses ist im Einklang mit den Ergebnissen der Analyse der Rauheiten  $\sigma$  der adsorbierten Isobutanschichten auf reinem Wasser.

### 6.1.3 Wasser/THF - Isobutan

Zur weiteren Untersuchung der Abhängig der Adsorption von Gasen auf Flüssigkeiten von der Oberflächenspannung des Substrates wurden am Messplatz BW1 Röntgenreflektivitätsmessungen an verschiedenen Wasser-THF Mischungen durchgeführt. THF hat bei  $T = 10^\circ\text{C}$  eine Oberflächenspannung von  $\gamma = 23,97$  mN/m, somit können theoretisch Mischungen mit Oberflächenspannungen zwischen  $\gamma = 23,97$  mN/m und  $\gamma = 74,23$  mN/m als Substrat genutzt werden. Experimentell ist man durch das starke Ausdampfen des THF aus der Mischung mit der genutzten Probenzelle auf THF-Anteile bis 16 Massenprozent beschränkt. Insgesamt wurden vier Messreihen zur Adsorption von Isobutan auf Wasser-THF Mischungen mit Massenanteilen des THF von 4%, 8%, 12% und 16% durchgeführt. Die sich daraus ergebenden Molanteile, sowie die berechneten effektiven Hamakerkonstanten  $A_{\text{eff}}$  der Mischungen finden sich in Tabelle 6.10.

Massenanteil THF	4%	8%	12%	16%
Molanteil THF	1,03%	2,13%	3,30%	4,55%
Dispersion $\delta \cdot 10^6$	2,56	2,55	2,55	2,55
eff. Hamakerkonstante $A_{\text{eff}} \cdot 10^{22}$ [J]	9,8	9,0	8,2	7,3

Tabelle 6.10: Massenanteile und Molanteile von THF, sowie die daraus berechneten Dispersionen  $\delta$  für den Messplatz BW1 und effektiven Hamakerkonstanten  $A_{\text{eff}}$  für die Wasser-THF-Isobutan Systeme.



Vor den Messungen bei unterschiedlichen Isobutandrücken wurden Referenzmessungen an den freien Oberflächen der Mischungen vorgenommen. Die dabei gemessenen Dispersionen  $\delta$  liegen alle unterhalb der theoretischen Werte. Dieses lässt auf eine Anreicherung von THF an der Grenzfläche schließen. Die Werte der Dispersionen  $\delta$  und der Rauheiten  $\sigma$  der freien Substratoberflächen finden sich in Tabelle 6.11. Da für die Oberflächenspannungen  $\gamma$  der Wasser-THF Mischungen keine Referenzwerte vorliegen, werden diese aus gemessenen Rauheiten  $\sigma$  mittels Gleichung 3.14 berechnet. Die so erhaltenen Werte finden sich ebenfalls in Tabelle 6.11.

Massenanteil THF	4%	8%	12%	16%
Dispersion $\delta_{\text{exp}} \pm 0,2 \cdot 10^6$	2,20	2,06	2,20	2,18
Rauheit $\sigma \pm 0,2 [\text{\AA}]$	3,0	3,1	3,2	3,9
Oberflächenspannung $\gamma \pm 3 [\text{mN/m}]$	58	56	51	34

Tabelle 6.11: Gemessene Dispersionen  $\delta$  und Rauheiten  $\sigma$  der verwendeten Wasser-THF Mischungen, sowie die daraus berechneten Oberflächenspannungen  $\gamma$ .

Im Anschluss an die Messungen an den freien Substratoberflächen wurde jeweils Isobutan in die Probenzelle eingelassen, und bei verschiedenen Isobutandrücken  $p$  wurden Reflektivitäten der Wasser-THF-Isobutan Grenzflächen gemessen. Diese sind in Abbildung 6.14 zu sehen.

Für alle Messungen, bis auf die Messung bei einem Isobutandruck von  $p = 2,3$  bar bei der Mischung mit 16% THF, lies sich die Reflektivität mit Hilfe des Effektive Dichte Modells als ein Substrat mit einer einzelnen adsorbierten Schicht anpassen. Bei der angesprochenen Messung war es notwendig, zwischen dem Substrat und der adsorbierten Schicht eine zusätzliche Zwischenschicht anzunehmen. Die mit Hilfe des Effektive Dichte Modells ermittelten Elektronendichteprofile sind in Abbildung 6.15 zu sehen.

In Tabelle 6.12 sind die aus den Anpassungen der Reflektivitäten ermittelten Parameter Schichtdicke  $l$  und Rauheit  $\sigma$  der adsorbierten Isobutanschichten auf den verschiedenen Wasser-THF Mischungen aufgelistet.

Die Dispersion  $\delta$  der Substrate liegt für alle Messreihen aller Mischungen gemittelt bei einem Wert von  $\delta_{\text{exp}} = (2,24 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$  und damit beim theoretischen Wert für THF  $\delta_{\text{THF}} = 2,27 \cdot 10^{-6}$ . Die Dispersionen der adsorbierten Schichten entsprechen bei den Mischungen mit niedrigen THF-Anteilen (4%, 8%) und bei niedrigen Isobutandrücken  $p < 2,4$  bar mit  $\delta = (1,52 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$  dem theoretischen Wert für Isobutan  $\delta = 1,60 \cdot 10^{-6}$ . Für große THF Anteile in der Mischung und für große Isobutandrücke verschiebt sich dieser Wert zu  $\delta = (1,80 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$ . Daraus lässt sich folgern, dass das Substrat dann durch eine Mischung aus Isobutan und THF benetzt wird.

Um die effektiven Hamakerkonstanten  $A_{\text{eff}}$  der Systeme zu bestimmen, werden die Schichtdicken  $l$  der adsorbierten Isobutanschichten gegen den Isobutandruck  $p$  aufgetragen. Abbildung 6.16 zeigt die Verläufe für die verschiedenen Wasser-THF Mischungen.

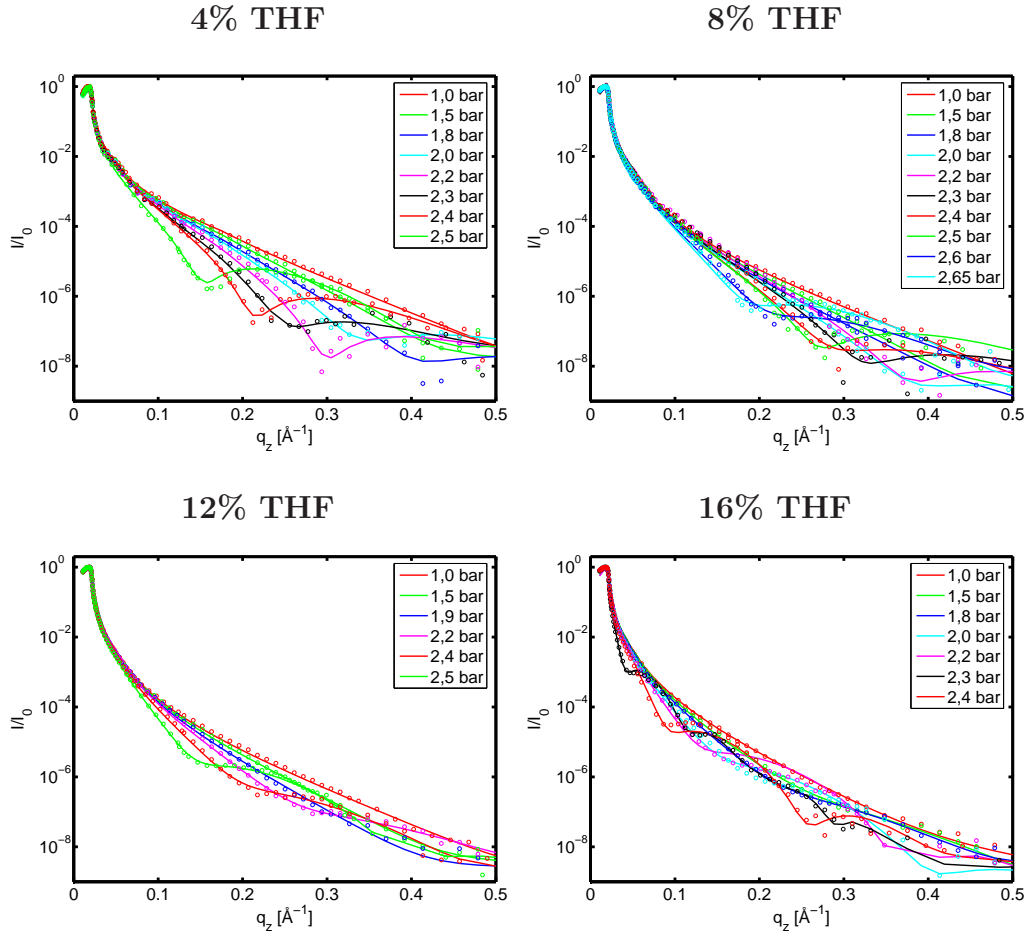


Abbildung 6.14: Reflektivitäten der Wasser-THF-Isobutan Grenzflächen für verschiedene Isobutandrücke bei den unterschiedlichen Wasser-THF Mischungen.

Für alle vier Mischungen ließ sich der Verlauf der Schichtdicke  $l$  mit einer Adsorptionsisothermen nach Gleichung 3.5 anpassen, jedoch schwanken die Schichtdicken stärker um die Isothermen als bei den Systemen mit Wasser-Ethanol Mischungen als Substrat, besonders bei hohen THF-Anteilen. Die aus der Anpassung der Isothermen ermittelten effektiven Hamakerkonstanten  $A_{\text{eff}}$  sind in Tabelle 6.13 zusammengefasst.

Außer bei der Mischung mit 16% THF liegen die effektiven Hamakerkonstanten  $A_{\text{eff}}$  alle in der gleichen Größenordnung wie bei den Wasser-Ethanol Systemen. Die effektive Hamakerkonstante  $A_{\text{eff}}$  bei der Mischung mit 16% weicht um mehr als eine Größenordnung ab, dieses deutet auf eine Veränderung des System im Vergleich zu den Mischungen mit geringeren THF-Anteilen hin. Trägt man die Rauheiten  $\sigma$  gegen die Schichtdicken  $l$  der adsorbierten Isobutansichten für die verschiedenen Wasser-THF Mischungen auf, zeigt sich, dass für Schichtdicken  $l > 15 \text{ \AA}$  die Rauheiten  $\sigma$  weder durch die harmonische noch durch die anharmonische Approximation zufriedenstellend beschrieben werden können. Abbildung 6.17 zeigt dies beispielhaft für die Mischung mit

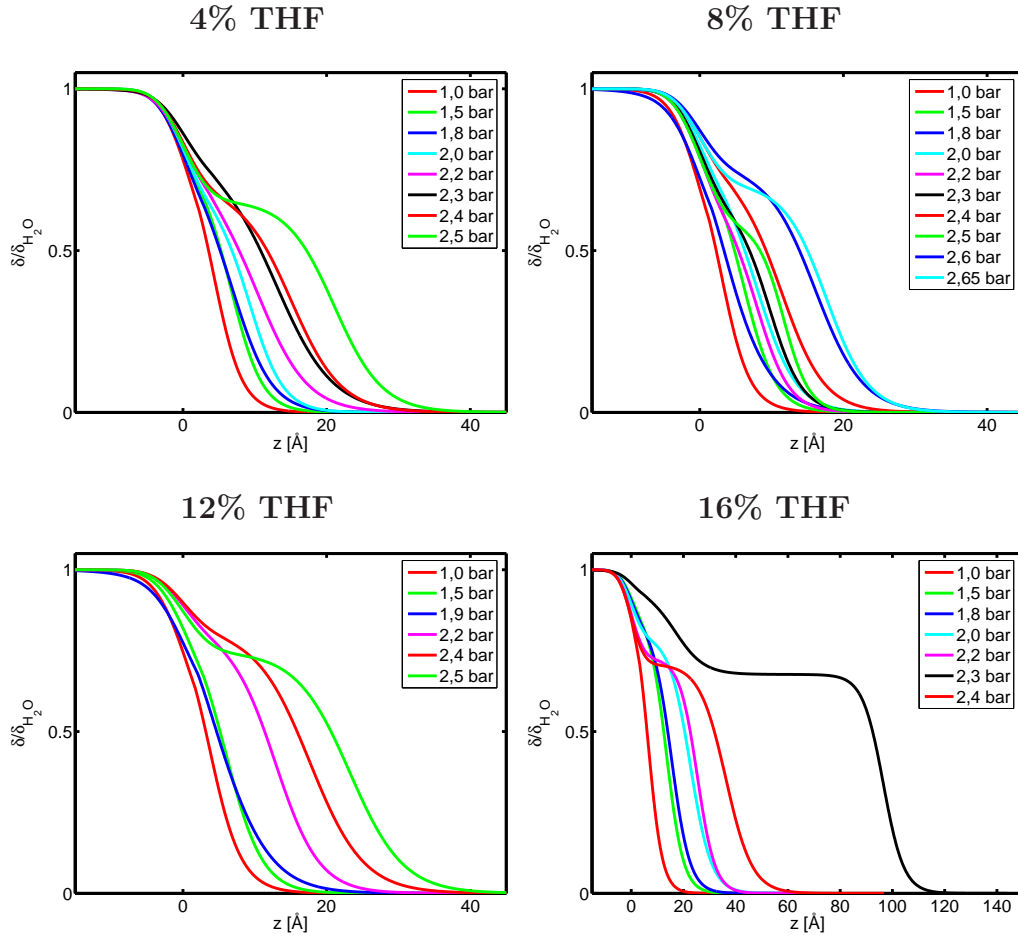


Abbildung 6.15: Elektronendichteprofile der Wasser-THF-Isobutan Grenzflächen für verschiedene Isobutandrucke bei den unterschiedlichen Wasser-THF Mischungen.

4% THF.

Für Wasser-THF Mischungen mit THF-Anteilen unterhalb von 16% ergeben sich bei der Adsorption von Isobutan mikroskopisch dünne Schichten mit Schichtdicken von etwa  $d \approx 10 \text{ \AA}$ . Bei diesen Mischungen sind die theoretischen effektiven Hamakerkonstanten  $A_{\text{eff}}$ , wie bei den untersuchten Wasser-Ethanol Mischungen sowie reinem Wasser als Substrat, positiv. Die experimentell ermittelten Werte für die effektive Hamakerkonstante  $A_{\text{eff}}$  sind wie bei den bereits untersuchten Systemen negativ und liegen in der gleichen Größenordnung. Bei der Mischung mit 16% THF ergibt die Auswertung der Röntgenreflektivitätsmessungen ebenfalls eine negative effektive Hamakerkonstante  $A_{\text{eff}}$ , deren Betrag hier jedoch eine Größenordnung oberhalb der Werte der bei den vorherigen Messungen ermittelten effektiven Hamakerkonstanten  $A_{\text{eff}}$  liegt. Die Schichtdicken  $l$  liegen hier bei deutlich größeren Werten im Vergleich zu den vorherigen Systemen, und erreichen sogar Bereiche von knapp unter  $100 \text{ \AA}$ . Die gemessenen Schichtdicken  $l$  und Dispersionen  $\delta$  deuten darauf hin, dass sich hier ein Entmischungsübergang vollzieht.

Massenanteil	Isobutandruck $p$ $\pm 0,02$ [bar]	Schichtdicke $d$ $\pm 1$ [Å]	Rauheit $\sigma$ $\pm 0,5$ [Å]
4 %	1,00	4,6	3,6
	1,50	7,1	3,8
	1,80	7,4	4,7
	2,00	9,4	4,2
	2,20	10,5	6,2
	2,30	13,0	7,1
	2,40	15,1	6,3
	2,50	21,1	6,0
8 %	1,00	2,8	4,1
	1,50	6,6	3,9
	1,80	4,5	5,9
	2,00	8,3	4,8
	2,20	8,2	4,0
	2,30	9,8	4,1
	2,40	11,4	5,4
	2,50	11,7	3,3
	2,60	16,1	6,0
	2,65	17,6	5,4
12 %	1,00	3,8	4,4
	1,50	6,5	4,5
	1,90	5,8	6,5
	2,20	12,9	5,6
	2,40	17,7	6,8
	2,50	23,2	6,8
16 %	1,00	6,9	4,9
	1,50	13,6	5,8
	1,80	15,4	6,4
	2,00	22,6	7,4
	2,20	25,3	6,2
	2,30	79,7	7,2
	2,40	36,2	9,2

Tabelle 6.12: Gemessene Schichtdicken  $l$  und Rauheiten  $\sigma$  der adsorbierten Isobutanschichten bei verschiedenen THF-Anteilen im Substrat für verschiedene Isobutandrücke  $p$ .

Massenanteil THF	4%	8%	12%	16%
effektive Hamakerkonstante $A_{\text{eff}} \pm 0,5 \cdot 10^{20}$	-4	-3	-3	-70

Tabelle 6.13: Zur Anpassung der Isothermen benötigte Hamakerkonstanten  $A_{\text{eff}}$  für die verschiedenen Wasser-THF Mischungen.

Die Analyse der Dispersionen  $\delta$  des Substrates und der adsorbierten Schichten ergab ein im Vergleich mit den Wasser-Ethanol Mischungen anderes Bild. Während dort die Dispersion  $\delta$  des Substrates den theoretischen Werten für

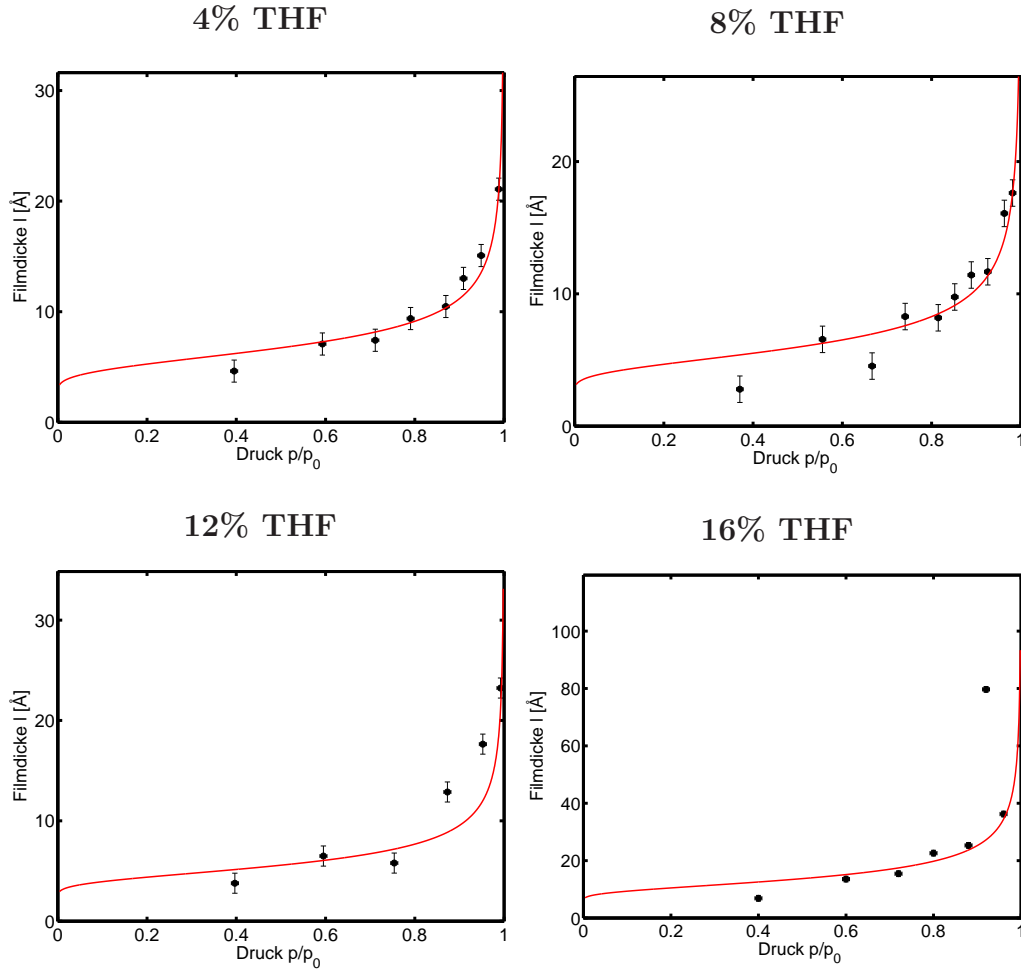


Abbildung 6.16: Verlauf der Schichtdicken  $l$  in Abhängigkeit vom Isobutandruck  $p$  für die verschiedenen Wasser-THF-Mischungen.

die Mischungen entsprach, ergab sich bei den Wasser-THF Mischungen für die Dispersion  $\delta$  des Substrates der Literaturwert für THF. Durch die geringere Oberflächenspannung von THF im Vergleich zu Wasser reichert sich die Oberfläche der Mischung mit THF an. Dieser Effekt tritt auch bei Wasser-Ethanol Mischungen auf [56, 79], scheint jedoch in Wasser-THF Systemen viel stärker ausgeprägt zu sein. Die Dispersion  $\delta$  der adsorbierten Schicht entspricht bei kleinen THF-Anteilen in der Mischung und bei niedrigen Isobutandrücken  $p$  wie bei den Messreihen mit Wasser-Ethanol Mischungen dem Literaturwert von Isobutan, für große THF-Anteile und große Drücke  $p$  verschiebt sich der Wert der Dispersion  $\delta$  zu größeren Werten. Hier wird das Substrat durch eine THF-Isobutan Mischung benetzt. Dieses wird weder im Rahmen der harmonischen Approximation noch im Rahmen der anharmonischen Approximation korrekt vorhergesagt, so dass es nicht möglich ist, die Rauheiten  $\sigma$  der adsorbierten Schichten als Funktion der Schichtdicken  $l$  mit einem dieser beiden Modelle zufriedenstellend anzupassen.

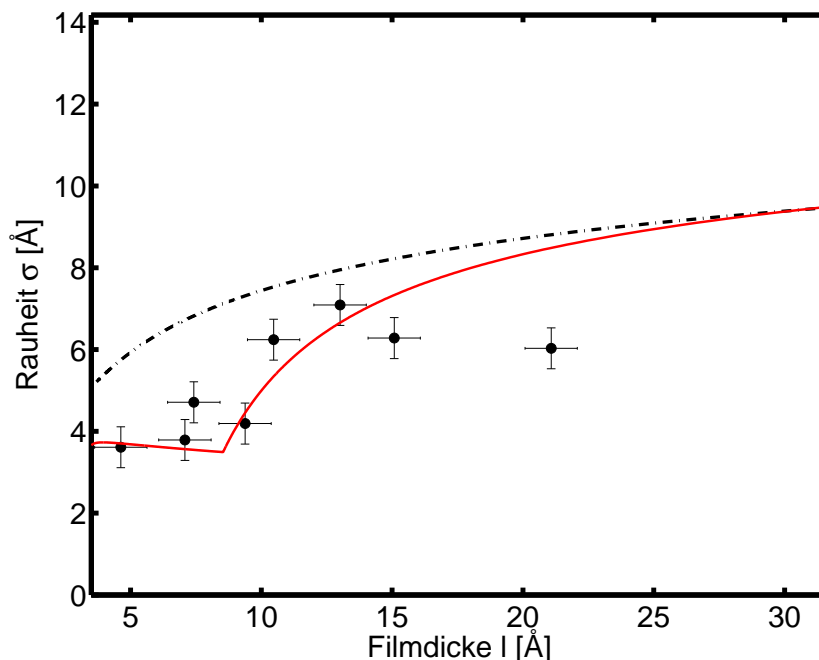


Abbildung 6.17: Verlauf der Rauheit  $\sigma$  einer adsorbierten Isobutanschicht in Abhängig von der Schichtdicke  $l$  auf einer Wasser-THF Mischung mit 4% THF als Substrat.

## 6.2 Zusammenfassung und Diskussion

An dieser Stelle sollen noch einmal die Ergebnisse der Messungen zur Adsorption von Isobutan auf Wasser, auf Wasser-Ethanol Mischungen und auf Wasser-THF Mischungen zusammengefasst und gemeinsam diskutiert werden.

Es wurden dünne Isobutanschichten auf verschiedenen Substraten adsorbiert. Mit Röntgenreflektivitäten die Rauheiten  $\sigma$  und die Schichtdicken  $l$  der adsorbierten Filme bestimmt. Hinsichtlich der Ergebnisse lassen sich diese Messungen in zwei Bereiche unterteilen.

Bei den Messungen der Adsorption von Isobutan auf Wasser und auf Wasser-Ethanol Mischungen zeigte sich, dass sich die Rauheiten  $\sigma$  der adsorbierten Filme gut im Rahmen der anharmonischen Approximation anpassen lassen. Dieses Ergebnis ist im Einklang mit Messungen zur Adsorption von Propan auf Wasser [58] und Isobutan auf Glycerin [57].

Im Gegensatz dazu lassen sich die Ergebnisse der Messungen mit den Wasser-THF Mischungen weder durch die anharmonische noch durch die harmonische Approximation beschreiben. Während bei den Wasser-Ethanol Mischungen die experimentell ermittelten Dispersionen  $\delta$  für das Substrat den theoretischen Werten für diese Mischungen entsprechen, stimmen die experimentell ermittelten Werte für die Dispersionen  $\delta$  bei den Wasser-THF Mischungen nicht mit den Literaturwerten überein. Die Dispersion  $\delta$  der Wasser-THF

Mischungen entspricht bei den Messungen dem Wert für THF. Dieses deutet auf eine starke THF-Anreicherung an der Oberfläche der Wasser-THF Mischungen hin. Für Wasser-Ethanol Mischungen wird diese Anreicherung ebenfalls vorhergesagt. Während dieser Effekt in den experimentellen Daten im Rahmen dieser Arbeit nicht zu beobachten ist, scheint er beim THF sehr groß zu sein. Diese Entmischung an der Oberfläche, sowie die Bildung einer Isobutan-THF Schicht macht die Auswertung im Rahmen der in dieser Arbeit vorgestellten Adsorptionstheorien sehr komplex.

Die zweite Zielsetzung bei den Messungen zur Adsorption von Isobutan auf Wasser und auf verschiedenen Wasser-Ethanol und Wasser-THF Mischungen war die Untersuchung der Benetzungszustände abhängig von der Oberflächenspannung  $\gamma$  des Substrates. Hierzu wurden aus den Daten der Reflektivitätsmessungen Adsorptionsisothermen bestimmt und daraus die effektiven Hamakerkonstanten  $A_{\text{eff}}$  der untersuchten Systeme abgeleitet. Die nach Gleichung 3.4 berechneten effektiven Hamakerkonstanten  $A_{\text{eff}}$  sind bei den hier untersuchten Systemen alle positiv, was partielle Benetzung der Oberfläche bedeutet und keine geschlossenen Adsorbatfilme vorhersagt. Bei den hier durchgeführten Messungen ergab sich für alle Filme außer bei der Wasser-THF Mischung mit 16% THF ein dünner Adsorbatfilm mit Schichtdicken in der Größenordnung von  $d \approx 10 \text{ \AA}$ . Daraus ergeben sich negative effektive Hamakerkonstanten  $A_{\text{eff}}$ .

Betrachtet man die Adsorption von Isobutan auf der Wasser-THF Mischung mit 16% THF, ergibt sich ein anderes Bild. Die gemessenen Schichtdicken  $l$  in diesem System sind alle größer als bei den anderen Systemen, es wurden Werte bis knapp unter  $l = 100 \text{ \AA}$  gemessen. Hier kommt es zu einem vom Druck und der THF-Konzentration abhängigen Benetzungsübergang in dem sich eine Schicht bildet, die aus einer Mischung aus THF und Isobutan besteht.

Messungen zur Adsorption von Isobutan auf Wasser-THF Mischungen mit höheren THF-Anteilen zeigen, dass es dort erst zu Schichtdicken im Bereich von  $l \approx 100 \text{ \AA}$  kommt, bei noch höheren THF-Anteilen zu makroskopisch dicken adsorbierten Schichten [45].





# Kapitel 7

## Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei unterschiedliche Prozesse, die an der Grenzfläche zwischen Wasser und Gasen bzw. Flüssigkeiten stattfinden, mittels Röntgenreflektivitätsmessungen untersucht. An den flüssig-flüssig Grenzflächen zwischen Wasser und Isobutan bzw. Wasser und Propan, sowie an den Grenzflächen zwischen Wasser und Xenon bzw. Wasser und Cyclohexan in Anwesenheit von Xenon wurde die Bildung von Hydraten auf molekularer Ebene untersucht. Die Untersuchung der Adsorption und des Benetzungsverhaltens von Alkanen auf Wasser und wässrigen Lösungen wurde am System Wasser-Isobutan, sowie an den Systemen Wasser-Ethanol-Isobutan und Wasser-THF-Isobutan untersucht.

Die Ergebnisse der Messungen an den Wasser-Isobutan bzw. Wasser-Propan Systemen zeigen keinerlei Hinweise auf die Bildung von Hydratvorstrukturen, wie sie von einigen Modellen zur Bildung von Hydraten vorhergesagt werden. Die Messungen an den Systemen mit Xenon zeigte eine Anreicherung von Xenon an der Grenzfläche, die als Ausgangspunkt für die Hydratbildung diente.

Hier sollten an verschiedenen anderen Hydratbildersystemen Untersuchungen bezüglich der Bildung von mit Gastmolekülen übersättigten Bereichen durchgeführt werden. Für das System Wasser - flüssiges  $\text{CO}_2$  sind diese Messungen bereits geplant. Zudem sollte der Einfluss von mechanischen Störungen auf Systeme mit langen Induktionszeiten untersucht werden, da bekannt ist, dass Störungen die Hydratbildung beschleunigen. Ob sich dabei ebenfalls solche übersättigte Bereiche bilden ist bisher unbekannt.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde die Adsorption von Isobutan auf verschiedenen Substraten untersucht. Zum einen ging es dabei um die Anwendbarkeit der Aussagen der anharmonischen Approximation zu den Rauheiten dünner flüssiger Filme abhängig von ihrer Schichtdicke. Hier zeigte sich eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und experimentellen Werten für die Adsorption auf Wasser und auf Wasser-Ethanol Mischungen. Für die Adsorption auf Wasser-THF Mischungen konnte keine Übereinstimmung erzielt werden. Die Wechselwirkungen zwischen Substrat und Film werden hier nicht richtig wiedergegeben, eine mögliche Ursache hierfür ist der große THF Anteil an der Oberfläche der Mischungen. Zur näheren Analyse dieser Beobachtung ist es nötig, die Adsorption auf weiteren Mischungen zu untersuchen, beispiels-

weise in Abhängigkeit des Überschusses einer der Mischungspartner an der Oberfläche.

Des Weiteren wurde das Adsorptionsverhalten von Isobutan auf Wasser, Wasser-Ethanol Mischungen und Wasser-THF Mischungen als Funktion der Oberflächenspannung des Substrates untersucht. Bei einem definierten Ethanol bzw. THF Anteil in den Mischungen sollte sich ein Benetzungsübergang von partieller zu vollständiger Benetzung ergeben. Bei den hier untersuchten Mischungen war man durch experimentelle Gegebenheiten auf Mischungen beschränkt, die partielle Benetzung zeigen sollten. Dieses konnte für keine der untersuchten Mischungen bestätigt werden. Für die Wasser-THF Mischung mit 16 Massenprozent THF zeigte sich ein Benetzungsübergang von Isobutan-Schichten zu Schichten einer Mischung aus Isobutan und THF.

# Literaturverzeichnis

- [1] J.A. Abbondondola, E.B. Fleischer, K.C. Janda. **Propane Clathrate Hydrate Formation Accelerated by Xenon**, The Journal of Physical Chemistry C **113** (2009) 4717.
- [2] J. Als-Nielsen, D. McMorrow. **Elements of Modern X-Ray Physics**, John Wiley & Sons LTD (2004).
- [3] E. Bertrand, H. Dobbs, D. Broseta, J. Indekeu, D. Bonn, J. Meunier. **First-Order and Critical Wetting of Alkanes on Water**, Physical Review Letters **85** (2000) 1282.
- [4] E. Bertrand, D. Bonn, D. Broseta, H. Dobbs, J.O. Indekeu, J. Meunier, K. Ragil, N. Shahidzadeh. **Wetting of alkanes on water** , Journal of Petroleum Science and Engineering **33** (2002) 217.
- [5] L.B. Boinovich, A.M. Emel'yanenko. **Alkane films on water: stability and wetting transitions**, Russian Chemical Bulletin, International Edition **57** (2008) 263.
- [6] D. Bonn, D. Ross. **Wetting transitions**, Reports on Progress in Physics **64** (2001) 1085.
- [7] M. Born. **Optik**, Springer (1985).
- [8] A. Braslau, M. Deutsch, P.S. Pershan, A.H. Weiss, J. Als-Nielsen, J. Bohr. **Surface Roughness of Water Measured by X-Ray Reflectivity**, Physical Review Letters **54** (1985) 114.
- [9] A. Braslau, P.S. Pershan, G. Swislow, B.M. Ocko, J. Als-Nielsen. **Capillary waves on the surface of simple liquids measured by x-ray reflectivity**, Physical Review A **38** (1988) 2457.
- [10] H. Conrad, F. Lehmkuhler, C. Sternemann, A. Sakko, D. Paschek, L. Simonelli, S. Huotari, O. Feroughi, M. Tolan, K. Hämäläinen. **Tetrahydrofuran Clathrate Hydrate Formation**, Physical Review Letters **103** (2009) 218301.
- [11] D.W. Davidson, Y.P. Handa, C.I. Ratcliffe, J.A. Ripmeester, J.S. Tse, J.R. Dahn, F. Lee, L.D. Calvert. **Crystallographic Studies of Clathrate Hydrates. Part I**, Molecular Crystals and Liquid Crystals **141** (1986) 141.

- [12] A.K. Doerr, M. Tolan, W. Prange, J.-P. Schlomka, T. Seydel, W. Press. **Observation of Capillary Waves on Liquid Thin Films from Mesoscopic to Atomic Length Scales**, Physical Review Letters **83** (1999) 3470.
- [13] P. Englezos. **Clathrate hydrates**, Industrial & Engineering Chemistry Research **32** (1993) 1251.
- [14] L.J. Florusse, C.J. Peters, J. Schoonman, K.C. Hester, C.A. Koh, S.F. Dec, K.N. Marsh, E.D. Sloan. **Stable Low-Pressure Hydrogen Clusters Stored in a Binary Clathrate Hydrate**, Science **306** (2004) 469.
- [15] R. Frahm, J. Weigelt, G. Meyer, G. Materlik. **X-ray undulator beamline BW1 at DORIS III**, Review of Scientific Instruments **66** (1995) 1677.
- [16] J. Frenkel. **Kinetic Theory of Liquids**, Oxford University Press (1946).
- [17] M. Fukuto, O. Gang, K.J. Alvine, P.S. Pershan. **Capillary wave fluctuations and intrinsic width of coupled fluid-fluid interfaces: An x-ray scattering study of a wetting film on bulk liquid**, Physical Review E **74** (2006) 031607.
- [18] S. Gao, W.G. Chapman, W. House. **NMR and Viscosity Investigation of Clathrate Hydrate Formation and Dissociation**, Industrial & Engineering Chemistry Research **44** (2005) 7373.
- [19] T. Ghaderi. **X-ray Intensity Correlation Spectroscopy from Fluid Surfaces**, Dissertation, Universität Dortmund (2006).
- [20] A. Ghoufi, P. Malfreyt. **Numerical evidence of the formation of a thin microscopic film of methane at the water surface: a free energy calculation**, Physical Chemistry Chemical Physics **12** (2010) 5203.
- [21] C. Giavarini, F. Maccioni, M.L. Santarelli. **Formation Kinetics of Propane Hydrates**, Industrial & Engineering Chemistry Research **42** (2003) 1517.
- [22] G.-J. Guo, Y.-G. Zhang, Y.-J. Zhao, K. Refson, G.-H. Shan. **Lifetimes of cagelike water clusters immersed in bulk liquid water: A molecular dynamics study on gas hydrate nucleation mechanisms**, The Journal of Chemical Physics **121** (2004) 1542.
- [23] G.-J. Guo, Y.-G. Zhang, H. Liu. **Article Effect of Methane Adsorption on the Lifetime of a Dodecahedral Water Cluster Immersed in Liquid Water: A Molecular Dynamics Study on**

- the Hydrate Nucleation Mechanisms**, The Journal of Physical Chemistry C **111** (2007) 2595.
- [24] G.-J. Guo, Y.-G. Zhang, M. Li, C.-H. Wu. **Can the dodecahedral water cluster naturally form in methane aqueous solutions? A molecular dynamics study on the hydrate nucleation mechanisms**, The Journal of Chemical Physics **128** (2008) 194504.
- [25] G.-J. Guo, M. Li, Y.-G. Zhang, C.-H. Wu. **Why can water cages adsorb aqueous methane? A potential of mean force calculation on hydrate nucleation mechanisms**, Physical Chemistry Chemical Physics **11** (2009) 10427.
- [26] G. Halsey. **Physical Adsorption on Non-Uniform Surfaces**, The Journal of Chemical Physics **16** (1948) 931.
- [27] R.K. Heilmann, M. Fukuto, P.S. Pershan. **Quenching of capillary waves in composite wetting films from a binary vapor: An x-ray reflectivity study**, Physical Review B **63** (2001) 205405.
- [28] T.L. Hill. **Physical Adsorption and the Free Volume Model for Liquids**, The Journal of Chemical Physics **17** (1949) 590.
- [29] S. Hirai, K. Okazaki, Y. Tabe, K. Kawamura. **CO<sub>2</sub> clathrate-hydrate formation and its mechanism by molecular dynamics simulation**, Energy Conversion and Management **38** (1997) S301.
- [30] V. Honkimäki, H. Reichert, J. S. Okasinski, H. Dosch. **X-ray optics for liquid surface/interface spectrometers**, Journal of Synchrotron Radiation **13** (2006) 426.
- [31] J. Israelachvili. **Intermolecular & Surface Forces**, Academic Press (2000).
- [32] L.C. Jacobson, W. Hujo, V. Molinero. **Amorphous Precursors in the Nucleation of Clathrate Hydrates**, Journal of the American Chemical Society **132** (2010) 11806.
- [33] A. Javadi, N. Moradi, H. Möhwald, R. Miller. **Adsorption of alkanes from the vapour phase on water drops measured by drop profile analysis tensiometry**, Soft Matter **6** (2010) 4710.
- [34] B.L. Karger. **Study of the Adsorption of Insoluble and Sparingly Soluble Vapors at the Gas-Liquid Interface of Water by Gas Chromatography**, The Journal of Physical Chemistry **75** (1971) 3870.
- [35] H. Kiessig. **Interferenz von Röntgenstrahlen an dünnen Schichten**, Annalen der Physik **10** (1931) 769.

- [36] J.W. King, A. Chatterjee, B.L. Karger. **Adsorption isotherms and equations of state of insoluble vapors at the water-gas interface as studied by gas chromatography**, The Journal of Physical Chemistry **76** (1972) 2769.
- [37] T. Koga, J. Wong, M.K. Endoh, D. Mahajan, C. Gutt, S.K. Satija. **Hydrate Formation at the Methane/Water Interface on the Molecular Scale**, Langmuir **26** (2010) 4627.
- [38] C.A. Koh, J.L. Savidge, C.C. Tang. **Time-Resolved in-Situ Experiments on the Crystallization of Natural Gas Hydrates**, The Journal of Physical Chemistry **100** (1996) 6412.
- [39] C.A. Koh, R.P. Wisbey, X. Wu, R.E. Westacott, A.K. Soper. **Water ordering around methane during hydrate formation**, The Journal of Chemical Physics **113** (2000) 6390.
- [40] C.A. Koh, A.K. Sum, E.D. Sloan. **Gas hydrates: Unlocking the energy from icy cages**, Journal of Applied Physics **106** (2009) 061101.
- [41] S. Kuiper, B.H.W. Hendriks. **Variable-focus liquid lens for miniature cameras**, Applied Physics Letters **85** (2004) 1128.
- [42] B. Kvamme. **A Unified Nucleation Theory for the Kinetics of Hydrate Formation**, Annals of the New York Academy of Sciences **912** (2000) 496.
- [43] O.-S. Kwon, H. Jing, K. Shin, X. Wang, S.K. Satija. **Formation of n-Alkane Layers at the Vapor/Water Interface**, Langmuir **23** (2007) 12249.
- [44] X. Lang, S. Fan, Y. Wang. **Intensification of methane and hydrogen storage in clathrate hydrate and future prospect**, Journal of Natural Gas Chemistry **19** (2010) 203.
- [45] F. Lehmkuhler. **Strukturuntersuchungen an Flüssigkeits-Gas Grenzflächen**, Diplomarbeit, Universität Dortmund (2006).
- [46] F. Lehmkuhler, M. Paulus, C. Sternemann, D. Lietz, F. Venturini, C. Gutt, M. Tolan. **The Carbon Dioxide-Water Interface at Conditions of Gas Hydrate Formation**, Journal of the American Chemical Society **131** (2009) 585.
- [47] F. Lehmkuhler. **Formation of clathrate hydrates: An x-ray scattering study**, Dissertation, TU Dortmund (2010).
- [48] M. Li, A.M. Tikhonov, D.J. Chaiko, M.L. Schlossman. **Coupled Capillary Wave Fluctuations in Thin Aqueous Films on an Aqueous Subphase**, Physical Review Letters **86** (2001) 5934.



- [49] D.R. Lide. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**, CRC Press (2003).
- [50] R. Massoudi, A.D. King. **Effect of pressure on the surface tension of water. Adsorption of low molecular weight gases on water at 25.deg.**, The Journal of Physical Chemistry **78** 2262.
- [51] D.M. Mitrinovic, A.M. Tikhonov, M. Li, Z. Huang, M.L. Schlossman. **Noncapillary-Wave Structure at the Water-Alkane Interface**, Physical Review Letters **85** (2000) 582.
- [52] Nature News Briefing. **Bid to stem Louisiana oil slick fails**, Nature **465** (2010) 140.
- [53] J.N. Nayak, M.I. Aralaguppi, B.V. Kumar Naidu, T.M. Aminabhavi. **Thermodynamic Properties of Water + Tetrahydrofuran and Water + 1,4-Dioxane Mixtures at (303.15, 313.15, and 323.15) K**, Journal of Chemical and Engineering Data **49** (2004) 468.
- [54] R. Ohmura, S. Kashiwazaki, S. Shiota, H. Tsuji, Y.H. Mori. **Structure-I and Structure-H Hydrate Formation Using Water Spraying**, Energy & Fuels **16** (2002) 1141.
- [55] L.G. Parratt. **Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays**, Physical Review **95** (1954) 359.
- [56] L.B. Pártay, P. Jedlovsky, A. Vincze, G. Horvai. **Properties of Free Surface of Water-Methanol Mixtures. Analysis of the Truly Interfacial Molecular Layer in Computer Simulation**, The Journal of Physical Chemistry B **112** (2008) 5428.
- [57] M. Paulus, C. Gutt, M. Tolan. **Surface roughness and adsorption isotherms of molecularly thin liquid films: An x-ray reflectivity study**, Physical Review E **72** (2005) 061601.
- [58] M. Paulus. **Röntgenstreuung an Flüssigkeits-Gas Grenzflächen**, Dissertation, Universität Dortmund (2006).
- [59] Michael Paulus. Private Kommunikation.
- [60] B.A. Pethica, M.L. Glasser, E.H. Cong. **Intermolecular Forces between the n-Alkanes Methane to Butane Adsorbed at the Water/Vapor Interface**, Langmuir **19** (2003) 6820.
- [61] T. Pfohl, H. Riegler. **Critical Wetting of a Liquid/Vapor Interface by Octane**, Physical Review Letters **82** (1999) 783.
- [62] R. Radhakrishnan, B.L. Trout. **A new approach for studying nucleation phenomena using molecular simulations: Application to CO<sub>2</sub> hydrate clathrates**, The Journal of Chemical Physics **117** (2002) 1786.

- [63] K. Ragil, J. Meunier, D. Broseta, J.O. Indekeu, D. Bonn. **Experimental Observation of Critical Wetting**, Physical Review Letters **77** (1996) 1532.
- [64] K. Ragil, D. Bonn, D. Broseta, J. Indekeu, F. Kalaydjian, F. Meunier. **The wetting behavior of alkanes on water**, Journal of Petroleum Science and Engineering **20** (1998) 177.
- [65] S.K. Reed, R.E. Westacott. **The interface between water and a hydrophobic gas**, Physical Chemistry Chemical Physics **10** (2008) 4614.
- [66] H. Reichert, V. Honkimäki, A. Snigirev, S. Engemann, H. Dosch. **A new x-ray transmission-reflection scheme for the study of deeply buried interfaces using high energy microbeams**, Physica B **336** (2003) 46.
- [67] J.A. Ripmeester, J.S. Tse, C.I. Ratcliffe, B.M. Powell. **A new clathrate hydrate structure**, Nature **325** (1987) 135.
- [68] J.A. Ripmeester, C.I. Ratcliffe. **Xenon-129 NMR studies of clathrate hydrates: new guests for structure II and structure H**, The Journal of Physical Chemistry **94** (1990) 8773.
- [69] P.M. Rodger. **Stability of gas hydrates**, The Journal of Physical Chemistry **94** (1990) 6080.
- [70] W. Sachs, V. Meyn. **Pressure and temperature dependence of the surface tension in the system natural gas/water principles of investigation and the first precise experimental data for pure methane/water at 25°C up to 46.8 MPa**, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects **94** (1995) 291.
- [71] M.K. Sanyal, S.K. Sinha, K.G. Huang, B.M. Ocko. **X-Ray Scattering Study of Capillary-Wave Fluctuations at a Liquid Surface**, Physical Review Letters **66** (1991) 628.
- [72] J.M. Schicks. **Gefangen im Wasserkäfig: Methan im Gashydrat**, Chemie in unserer Zeit **42** (2008) 310.
- [73] M.L. Schlossman. **X-Ray scattering from liquid-liquid interfaces**, Physica B **357** (2005) 98.
- [74] D.K. Schwartz, M.L. Schlossman, E.H. Kawamoto, G.J. Kellogg, P.S. Pershan, B.M. Ocko. **Thermal diffuse x-ray-scattering studies of the water-vapor interface**, Physical Review A **41** (1990) 5687.
- [75] S.K. Sinha, E.B. Sirota, S. Garoff, H.B. Stanley. **X-ray and neutron scattering from rough surfaces**, Physical Review B **38** (1988) 2297.

- [76] E.D. Sloan, F. Fleyfel. **A molecular mechanism for gas hydrate nucleation from ice**, AIChE Journal **37** (1991) 1281.
- [77] E.D. Sloan. **Fundamental principles and applications of natural gas hydrates**, Nature **426** (2003) 353.
- [78] E.D. Sloan, C.A. Koh. **Clathrate Hydrates of Natural Gases**, CRC Press (2008).
- [79] J. Sung, K. Park, D. Kim. **Surfaces of Alcohol-Water Mixtures Studied by Sum-Frequency Generation Vibrational Spectroscopy**, The Journal of Physical Chemistry B **109** (2005) 18507.
- [80] S. Takeya, A. Hori, T. Hondoh, T. Uchida. **Freezing-Memory Effect of Water on Nucleation of CO<sub>2</sub> Hydrate Crystals**, The Journal of Physical Chemistry B **104** (2000) 4164.
- [81] M. Tolan. **X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films**, Springer Tracts in Modern Physics Vol. 148, Springer (1999).
- [82] G.A. Tribello, B. Slater. **A theoretical examination of known and hypothetical clathrate hydrate materials**, The Journal of Chemical Physics **131** (2009) 024703.
- [83] J.H. van der Waals, J.C. Platteeuw. **Clathrate Solutions**, Advances in Chemical Physics **2** (1959) 1.
- [84] M.R. Walsh, C.A. Koh, E.D. Sloan, A.K. Sum, D.T. Wu. **Microsecond Simulations of Spontaneous Methane Hydrate Nucleation and Growth**, Science **326** (2009) 1095.
- [85] V.C. Weiss. **Theoretical description of the adsorption and the wetting behavior of alkanes on water**, The Journal of Chemical Physics **125** (2006) 084718.
- [86] V.C. Weiss, E. Bertrand, S. Rafai, J.O. Indekeu, D. Bonn. **Effective exponents in the long-range critical wetting of alkanes on aqueous substrates**, Physical Review E **76** (2007) 051602.
- [87] L. Yang, C.A. Tulk, D.D. Klug, I.L. Moudrakovski, C.I. Ratcliffe, J.A. Ripmeester, B.C. Chakoumakos, L. Ehm, C.D. Martin, J.B. Parise. **Synthesis and characterization of a new structure of gas hydrate**, Proceedings of the National Academy of Sciences **106** (2009) 6060.
- [88] S. Zeppieri, J. Rodriguez, A.L. Lopez de Ramos. **Interfacial Tension of Alkane + Water Systems**, Journal of Chemical and Engineering Data **46** (2001) 1086.

- [89] J. Zhang, R.W. Hawtin, Y. Yang, E. Nakagava, M. Rivero, S.K. Choi, P.M. Rodger. **Molecular Dynamics Study of Methane Hydrate Formation at a Water/Methane Interface**, The Journal of Physical Chemistry B **112** (2008) 10608.
- [90] **Internetauftritt** **Beamline** **BW** **1**  
[http://hasylab.desy.de/facilities/doris-iii/beamlines/bw1/index\\_eng.html](http://hasylab.desy.de/facilities/doris-iii/beamlines/bw1/index_eng.html)  
(2010).
- [91] **Internetauftritt** **Beamline** **ID15**  
<http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/StructMaterials/ID15/>  
(2009).
- [92] **GESTIS-Stoffdatenbank** <http://biade.itrust.de> (2010).
- [93] **NIST Chemistry WebBook** <http://webbook.nist.gov/chemistry/>  
(2010).

# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die zum erfolgreichen Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben.

Zunächst ist hier Prof. Dr. Metin Tolan zu nennen, der mir diese Arbeit ermöglicht hat und während der kompletten Zeit bei Fragen stets zur Verfügung stand und für alles die richtigen Antworten wusste.

Für ebenso gute fachliche Betreuung danke ich Dr. Michael Paulus, vor allem für viele kritische Anmerkungen. Für die Diskussion der Ergebnisse und viele Tips zur Durchführung und Auswertung der Messungen danke ich Dr. Felix Lehmkuhler.

Unermüdlichen Einsatz während der Messzeiten in Grenoble und Hamburg haben Dr. Michael Paulus, Dr. Felix Lehmkuhler, Dr. Julia Nase, Sebastian Tiemeyer, Steffen Bieder, Heiko Conrad und Daniela Lietz gezeigt. In diesem Zusammenhang danke ich ebenso den Mitarbeitern der Beamline ID15A der ESRF, besonders Dr. Diego Pontoni und Dr. Federica Venturini, sowie den Mitarbeitern der Beamline BW1 am HASYLAB, besonders Dr. Bernd Struth.

Ohne die Probenzellen hätten die Messungen nicht durchgeführt werden können. Hier geht der Dank an Herrn Rudlof für die Hilfe bei der Konstruktion und den Mitarbeitern der Mechanischen Werkstatt für den Bau der Probenzellen.

Und auch ohne Finanzierung ist Forschung nicht möglich, diese kam vom BMBF und der DFG.

Für das Korrekturlesen dieser Arbeit mache ich verantwortlich (und vor allem danke ich) Dr. Michael Paulus, Dr. Felix Lehmkuhler, Dr. Julia Nase, Steffen Bieder und Bianca Hollstein.

Des weiteren bedanke ich mich bei meinen Eltern und meinen Geschwistern die mich immer unterstützt und an mich geglaubt haben.

Mein größter Dank jedoch gilt Bianca, die weitaus mehr leistet als mich jeden Tag aufs Neue zu ertragen.



# Eidesstattliche Erkläerung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass die vorliegende Dissertation - abgesehen von der Beratung durch meine wissenschaftlichen Betreuer - nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist. Sie wurde weder ganz noch in Teilen an anderer Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt. Frühere Promotionsversuche wurden von mir nicht vorgenommen.

Dortmund, 12. November 2010

(Lars Böwer)